Thioamine

der aliphatischen und aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Walter Pflanz

aus Greifswald.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1909.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Dem Andenken meiner Eltern.

Obgleich der Schwefelstickstoff ein leicht zersetzlicher Körper ist, zeigen Schwefel und Stickstoff doch in vielen Verbindungen eine grosse Affinität zu einander.

Von den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Schwefel sind bisher zwei bekannt, Stickstofftetrasulfid, N_4S_4, und Stickstoffpentasulfid, N_2S_5. Die erstere dieser Verbindungen erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid oder Thionylchlorid als orangerote Nadeln, die bei 178° schmelzen, bei stärkeren Erhitzen verpuffen und auch durch Stoss leicht explodieren. Das Stickstofftetrasulfid wurde von Fordos uud Gélis[1] dargestellt und erhielt nach ihren Untersuchungen die empirische Formel NS. Später hat Schenk[2] mittelst Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin dargetan, dass diese Verbindung die Molekulargrösse N_4S_4 besitzt.

Stickstoffpentasulfid, N_2S_5, von Muthmann und Clever[1] dargestellt und genauer untersucht, entsteht durch eine eigenartige Reaktion, wenn man Schwefelstickstoff mit Schwefelkohlenstoff im ge-

---

1) Cempt. rend. 31. 702.

2) Bericht d. naturforschenden Gesellschaft zu Halle d. 16. Febr. 1895.

schlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Es ist eine tiefrote Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu jodähnlichen, bei 10° wieder schmelzenden Kristallen erstarrt. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Diese Lösungen sind, vor Licht geschützt, beständig, während das reine Pentasulfid sehr leicht in seine Elemente zerfällt.

Eine weit grössere Affinität als in den obigen Körpern zeigt sich zwischen Schwefel und Stickstoff in Verbindungen, die ausser diesen Elementen noch andere, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Von diesen Verbindungen seien nur diejenigen erwähnt, die mit den weiter unten zu besprechenden Körpern in Beziehung stehen. Es sind dies das Amid und Imid der Schwefelsäure.

Beide Verbindungen wurden von Traube[2] isoliert und entstehen nebeneinander durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform unter Kühlung. Man trennt sie mittelst ihrer Silbersalze, von denen das Sulfimidsilber in neutraler Lösung, das Sulfamidsilber in alkalischer Lösung durch Silbernitrat abgeschieden wird. Durch Zersetzen der Silbersalze mit der berechneten Menge Salzsäure erhält man das Sulfimid, bezw. das Sulfamid in Lösung. Verdunstet man die Lösung des Letzteren vorsichtig im Vakuum, so erhält man das Sulfamid als farblose, bei 81° schmelzende Kristalle, die sich

---

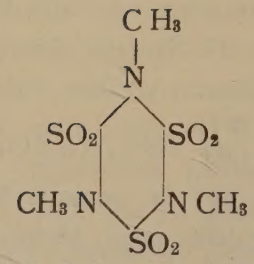
1) Zeitschrift für anorgan. Chemie XIII. 200.
2) Ber. 25. 2472; 26. 607.

leicht in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit lösen und beim Kochen mit Säuren allmählich in H_2SO_4 und NH_3 übergehen. Alkalien führen es in Sulfaminsäure, $SO_2\langle^{NH_2}_{OH}$ über; H_2SO_4 wird auch bei längerem Kochen nur in geringer Menge gebildet. Das Sulfamid enthält zwei H-Atome, die durch Metalle ersetzbar sind; so ist ein Silbersalz der Zusammensetzung $SO_2(NHAg)_2$ bekannt. Durch Ersatz der H-Atome durch Alkoholradikale leiten sich substituierte Sulfamide ab, die, wie ich weiter unten zeigen werde, aus Sulfurylchlorid und Aminen entstehen.

Das Sulfimid $(SO_2NH)_3$ entsteht auch durch Erhitzen des Amids auf 200—210° als feste Masse, aber nicht rein. Traube hat das Sulfimid nur in wässeriger Lösung rein erhalten. Dagegen gelang es Hautsch und Holl[1] durch Zersetzen des trockenem Sulfimidsilbers mit trockenem H_2S und Umkristallisieren des Sulfimids aus Methylalkohol dieses in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165° zu erhalten. Die Genannten zeigten auch durch die Molekulargewichtsbestimmungen, dass das Sulfimid trimolekular, also Trisulfimid, $(SO_2NH)_3$ ist. Es ist eine dreibasische Säure und bildet gut kristallisierende Salze. Die Salze, sowie der aus den Silbersalz und Jodmethyl hergestellte Methyläther sind ebenfalls trimolekular und, wie das Trisulfimid selbst, ringförmig konstituiert:

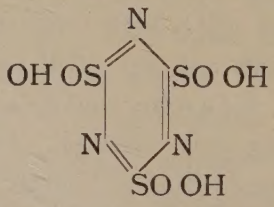
---

1) Ber. 34. 3430.



Der Trisulfimidmethyläther ist ein Stickstoffäther, da er sich in Methylamin und Schwefelsäure spalten lässt. Er bildet ein Analogon des Isocyanursäureäther $(CO\,N\,CH_3)_3$.

Für die Salze des Trisulfimids halten Hantsch und Holl die Hydroxylformel für wahrscheinlich:



Organische Verbindungen, die sich vom monomolekularen Sulfimid ableiten, sind bisher nicht bekannt und lassen sich scheinbar auch nicht darstellen.

Das dem Sulfamid entsprechende Thionylamid und das Thionylimid sind nicht existenzfähig. H. Schiff[1] glaubte in dem Reaktionsprodukt aus Thionylchlorid und Ammoniak ein Gemisch von Thionylamid und Chlorammonium vor sich zu haben, doch gelang ihm die Isolierung des Thionylamids nicht. Michaelis[2] wiederholte diese Versuche und konstatierte, dass das Reaktionsprodukt kein Thionylamid,

1) Annalen 102. 113.
2) Michaelis, Zeitschrift für Chemie 6. 460. Jenaische Zeitschrift 6. 79.

sondern Schwefelstickstoff enthielt. Auch die Versuche von Mente[1], mittelst Ammoniumcarbonat zu Thionylamid zu gelangen, verliefen ebenfalls resultatlos.

Es leiten sich aber von dem unbekannten Thionylamid und Thionylimid eine Anzahl wohlcharakterisierter organische Verbindungen, die sogenannten Thionylamine, ab.

A. Michaelis[2] und eine Anzahl seiner Schüler hatten gezeigt, dass sich das Thionylchlorid mit den primären Aminen in der Kälte glatt zu Thionylaminen umsetzt gemäss der folgenden Gleichung, bei der R ein Kohlenwasserstoffrest bedeutet

$$3\,RNH_2 + SOCl_2 = RNSO + 2\,RNH_2HCl$$

Die aromatischen Thionylamine erhielten die Genannten auch aus den salzsauren Basen durch Erhitzen mit $SOCl_2$ in Benzollösung; die aliphatischen dagegen nur aus den freien Basen, entweder durch Umsetzen mit $SOCl_2$ oder auch durch Wechselwirkung gleicher Moleküler Thionylanilin und Amin. Zum Beispiel:

$$C_6H_5NSO + C_2H_5NH_2 = C_2H_5NSO + C_6H_5NH_2$$

Die auf diese oder jene Weise dargestellten Thionylamine bilden stechend riechende, meist schon unter gewöhnlichem Druck destillierbare Flüssigkeiten, die von Wasser mehr oder weniger leicht zersetzt werden. Ein von den Aminen der beiden Reihen

1) Annalen 248. 202.
2) Annalen 274. 173.

völlig abweichendes Verhalten zeigt das den Uebergang zu der aromatischen Reihe bildende Benzylamin gegen Thionylchlorid. Hier entsteht nach den Angaben von Michaelis und Storbeck[1] nicht Thionylbenzylamin, sondern es bildet sich Benzaldehyd neben salzsaurem Benzylamin und einer noch nicht isolierten schwefelhaltigen Verbindung:

$$3\,C_6H_5CH_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5CH_2NH_2HCl + C_6H_5COH + NHS.$$

Die sekundären aliphatischen Amine bilden mit Thionylchlorid ebenfalls Thionylverbindungen[2], $((C_2H_5)_2N)_2SO$, die rein aromatischen dagegen Thionylderivate[3], bei denen das Thionyl in den aromatischen Rest tritt,

$$SO<\begin{matrix}C_6H_4NHCH_3\\C_6H_4NHCH_3\end{matrix}$$

A. Michaelis und Godchaux[4] haben auch die Einwirkungsprodukte des Thionylchlorids auf gemischt aromatische tertiäre Amine genauer studiert. Sie erhielten bei Anwendung von Dimethylanilin in konz. ätherischer Lösung Thiodimethylanilin, $S(C_6H_5N(CH_3)_2)_2$ und Dimethylanilinsulfosäurechlorid, $SO_2<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\CL\end{matrix}$, das mit Wasser sehr leicht in Dimethylanilinsulfosäure übergeht.

Das Thionylchlorid reagiert hier so, als zerfielen zwei Moleküle in SCl_2 und $SOCl_2$, wobei erstere Ver-

1) Annalen 274. 197.
2) Ber. 28. 1016.
3) Annalen 274. 178.
4) Ber. 23. 553.

bindung die Bildung des Thiodimethylanilins, letztere die des Sulfosäurechlorids veranlasst.

Die Einwirkung erfolgt daher nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 = S(C_6H_5N(CH_3)_2) + SO_2{<}^{C_6H_5N(CH_3)_2}_{Cl}$$

Die aus dem Sulfosäurechlorid sich bildende Dimethylanilinsulfosäure ist eine kristallinische Masse, die bei 257° schmilzt und vollkommen identisch ist mit der durch Behandeln von Dimethylanilin mit H_2SO_4 nach Smyth[1] erhaltenen Sulfosäure.

Später setzten Michaelis und Schindler[2] diese Untersuchungen fort und arbeiteten nun nicht in concentrierter aetherischer Lösung, sondern liessen dieselben Substanzen wie oben in sehr verdünnter Lösung von Petrolaether und unter Kühlung mit Kältemischung aufeinander einwirken. Hierbei erhielten sie schöne rote Kristalle, die sich durch Feuchtigkeit leicht zersetzen und der empirischen Formel $2\,C_6H_5N(CH_3)_2, SOCl_2$ entsprachen. Diese Verbindung bildet mit eiskaltem Wasser Dimethylanilinsulfinsäure $SO{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{OH}$ und salzsaures Dimethylanilin. Für die Zusammensetzung der roten Kristalle ziehen Michaelis und Schindler zwei Formeln in Betracht, deren eine die Kristalle als ein Gemisch von Dimethylsulfinchlorid und salzsaurem Dimethylanilin erscheinen lässt,

---

1) Ber. 7. 1237.
2) Annalen 310. 137.

$$SO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix};\ C_6H_5N(CH_3)_2HCl$$

während nach der wahrscheinlicheren zweiten Formel das salzsaure Dimethylanilin in folgender Weise ebenfalls am Schwefel gebunden ist:

$$S<\begin{matrix}OH\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\ HCl\\Cl\end{matrix}$$

Nach beiden Formeln ist die Bildung der Dimethylanilinsulfinsäure mittelst H_2O sehr wohl verständlich:

1) $$SO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\Cl\end{matrix};\ C_6H_5N(CH_3)_2HCl + H_2O$$
$$= SO<\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2HCl + HCl$$

2) $$S<\begin{matrix}OH\\C_6H_5N(CH_3)_2\\C_6H_5N(CH_3)_2HCl\\Cl\end{matrix} + H_2O =$$
$$SO<\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2HCl + HCl$$

Die Dimethylanilinsulfinsäure wurde in Form ihres Na-Salzes gewonnen, aus dem sich leicht durch Einwirkung von Halogenalkyl Sulfone erhalten lassen, $SO_2<\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2\\R.\end{matrix}$ Die freie Sulfinsäure ist nicht beständig. Zersetzt man das Na-Salz mit verdünnter Säure, so scheidet sich allmählich, schneller beim Erwärmen, unter Abgabe von SO_2 Thionyldimethylanilin ab:

$$2\,SO<\begin{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} = SO<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + SO_2 + H_2O$$

Auf diese Weise kann man das auf direktem Wege nicht zugängliche Thionyldimethylanilin erhalten. Es sind auch die den Dimethylverbindungen entsprechende Diaethylverbindungen ebenfalls von Michaelis und Schindler dargestellt worden.

Ganz anders als das Thionylchlorid verhält sich das Dichlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid, den Aminbasen gegenüber.

Auf die Basen der aromatischen Reihe wirkt es trotz aller Vorsichtsmassregeln stets chlorierend, so bei der von Wenghöfer[1]) vorgenommenen Einwirkung auf Anilin, wie auch bei der Einwirkung auf Diphenylamin, womit sich R. Behrend[2]) eingehend beschäftigt hat. In allen Fällen entwickelt sich schweflige Säure, und Behrend hat in dem Reaktionsprodukt niemals schwefelhaltige Körper nachweisen können.

Behrend hat auch die Einwirkung des Sulturylchlorids auf sekundäre aliphatische Amine[3]) genauer studiert und festgestellt, dass hier tetrasubstituierte Sulfamide entstehen. So hatte er durch Einwirkung von Dimethylamin in Chloroformlösung mit Sulfurylchlorid das Tetramethylsulfamid erhalten:

$$4\,(CH_3)_2\,NH + SO_2\,Cl_2 = SO_2{<}\begin{matrix}N\,(CH_3)_2\\N\,(CH_3)_2\end{matrix} + 2\,(CH_3)_2\,NH\,HCl$$

Gleich darauf[4]) erhielt er durch Erwärmen von

1) Ber. 11. 149. Corres.
2) Ber. 14. 722.
3) Ber. 14. 722.
4) Ber. 14. 1810.

1 Mol. Sulfurylchlorid mit 1 Mol. salzsaurem Dimetylamin in aetherischer Lösung das Dimethylamidosulfochlorid,

$$(CH_3)_2\,NH\,HCl + SO_2\,Cl_2 = SO_2{<}^{N\,(CH_3)_2}_{Cl} + 2HCl$$

von dem er dann[1] durch Einleitung von Ammoniak zu dem unsymmetrischen Dimethylsulfamid $SO_2{<}^{N\,(CH_3)_2}_{NH_2}$ gelangte, bezw. durch Einwirkung von Aminbasen eine Reihe von substituierten Sulfamiden erhielt.

Die wenigen bisher dargestellten Mono- und Dithio-Verbindungen der sekundären Basen sind ebenfalls zuerst von A. Michaelis erhalten worden.

Gelegentlich seiner mit K. Luxembourg[2] ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin machte A. Michaelis die interessante Beobachtung, dass sich Einfach-Chlorschwefel mit Piperidin unter Abscheidung von salzsaurem Salz zu einer schön kristallisierenden Verbindung umsetzt, die Michaelis als Dithiopiperidin bezeichnete, und der die Formel $(C_5\,H_{1\,0}N)_2\,S_2$ zukommt.

Da das Piperidin ein ganz ähnliches Verhalten zeigt wie die sekundären aliphathischen Amine, so führten Michaelis und Luxembourg dieselben Versuche auch mit dem Dimethylamin und Diaethylamin aus und gelangten so zu wohlcharakterisierten Verbindungen, den Dithioaminen. Die Reaktion verläuft hier nach der Gleichung:

1) Ber. 15. 1610.
2) Ber. 28. 165.

$$4\,(CH_3)_2NH + S_2Cl_2 = ((CH_3)_2N)_2S_2 + 2\,(CH_3)NH.HCl$$

Das Dithiodimethylamin wird als eine rötlichgelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit beschrieben, die bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung, unter einem Druck von 22 mm aber bei 82—83° unzersetzt siedet, sowie mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und von Säuren unter Bildung von Dimethylaminsalz, Schwefel und schwefliger Säure zersetzt wird.

Das Dithiodiaethylamin ist der Methylverbindung sehr ähnlich, nur von etwas weniger intensiven Geruch. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich unter Bildung von Diaethylamin, Schwefel und harzigen Produkten.

Kurz hiernach hat Michaelis[1], wie wohl zu erwarten war, auch die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf dieselben Basen untersucht und so die entsprechenden Monothio-Verbindungen erhalten.

Das Monothiopiperidin $(C_5H_{10}N)_2S$ erhielt Michaelis als durchsichtige, bei 74° schmelzende Prismen. Es unterscheidet sich hauptsächlich durch seine Löslichkeit in Säuren von der Dithioverbindung, welche in Säuren unlöslich ist.

Von der Monothioverbindung sind von Schramm[2] auch zwei Doppelsalze dargestellt worden; das Platindoppelsalz $(C_5H_{10}N)_2S, H_2PtCl_6$ und das pikrinsaure) Monothiopiperidin $(C_5H_{10}N)_2S, 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

In derselben Weise wie das Monothiopiperidin

1) Ber. 28. 1012.
2) Ber. 28. 1014.

erhielt Michaelis das Thiodiaethylamin $[(C_2H_5)_2N]_2S$. Dieses bildet eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit die unter 15 mm Druck bei 84—86° siedet, von Wasser und Alkalien kaum verändert wird und sich in Säuren anfangs klar löst, dann aber von diesen zersetzt wird.

Dieselbe Verbindung konnte Michaelis auch aus dem Dithiodiaethylamin gewinnen, indem er die unreine Dithioverbindung der Destillation im Vakuum unterwarf und diese Destillation mehrfach wiederholte. So erhielt er bei 92—93° unter 23 mm Druck reines Thiodiaethylamin, während der abgeschiedene Schwefel neben harziger Substanz zurückblieb.

$$((C_2H_5)_2N)_2S_2 = ((C_2H_5)_2N)_2S + S$$

Fast zu derselben Zeit haben Lengfeld und Stieglitz[1] das Thiodiaethylamin aus Zweifach-Chlorschwefel und Diaethylamin in Ligroinlösung dargestellt. Sie nennen diese Verbindung Tetraaethylthiodiamin. Das von ihnen bestimmte Molekulargewicht hat für diese Verbindung die einfache Zusammensetzung $((C_2H_5)_2N)_2S$ ergeben.

Die vorliegende Abhandlung bezweckt eine genaue Untersuchung der Thioderivate der prim. Amine, nachdem ich vorher einige Versuche angestellt hatte, die noch nicht bekannten Sulfurylamine, die mit den Stickstoffäthern des Sulfimids isomer sind, darzustellen. Diese Versuche verliefen zwar negativ, aber immerhin haben sie zu Beobachtungen geführt, welche mir des Aufzeichnens wert erschienen.

---

1) Ber. 28. 575.

Es war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die schwefelsauren primären Amine durch Abspalten von 2 Molekülen Wasser mittelst Essigsäureanhydrid die gewünschten Verbindungen liefern könnten. Auf Anregung von seiten des Herrn Professor Dr. A. Michaelis machte ich in dieser Richtung einige Versuche mit den schwefelsauren Salzen des Anilins, der drei Toluidine und des Aethylamins. Der Prozesss sollte folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_5N\boxed{H_3\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}>}SO_2 + 2(CH_3CO)_2O = C_6H_5NSO_2 + 4CH_3COOH$$

Zunächst hatte ich das schwefelsaure Anilin einige Zeit mit Essigsäureanhydrid im Überschuss gekocht. Hierbei wurde zwar Wasser abgespalten, aber nur 1 Molekül und derart, dass eine OH-Gruppe der Schwefelsäure mit dem in Para-Stellung befindlichen Wasserstoff des Kerns als Wasser austrat, während der Rest der Schwefelsäure, SO_3H, die Sulfosäuregruppe, in den Kern trat. Die Amidogruppe war unverändert geblieben, und es hatte sich para-Amidobenzolsulfosäure, die Sulfanilsäure, gebildet, gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O = C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix} + 2CH_3COOH$$

Um zu sehen, ob nach Besetzung der Para-Stellung die Amidogruppe in Reaktion treten würde, behandelte ich das schwefelsaure p. Toluidin in der-

selben Weise mit Essigsäureanhydrid und konnte hierbei die interessante Beobachtung machen, dass das Anhydrid jetzt nicht Wasser entziehend gewirkt hatte, sondern, dass unter Abspalten der Schwefelsäure in die Amidogruppe eine Acetylgruppe eingetreten war. Ich hatte Acet-p-toluid erhalten, das alle Eigenschaften der schon bekannten Verbindung zeigte.

Auf ortho- und meta-Toluidinsulfat dagegen wirkte das Anhydrid wieder Wasser abspaltend unter Bildung von ortho-Toluidin-p-sulfosäure bezw. meta-Toluidin-p-sulfosäure. Man erhält also durch Erhitzen der schwefelsauren aromatischen Basen mit Essigsäureanhydrid Sulfosäuren, deren Sulfosäure-Gruppe in Para-Stellung steht. Ist die Para-Stellung besetzt, so bilden sich Anilide.

Das Reaktionsprodukt aus schwefelsaurem Aethylamin und Essigsäureanhydrid bildete harzige Massen, aus denen sich irgend ein greifbarer Körper nicht isolieren liess.

Führten diese Reaktionen leider auch nicht zu den beabsichtigten Körpern, so war deren Verlauf doch nicht uninteressant.

Ein anderer und letzter in dieser Richtung angestellter Versuch blieb ebenfalls erfolglos. Es sollte nämlich versucht werden, von dem symmetriseh dialkylirten Sulfamiden aus durch Abspalten eines Moleküls Base zu den Sulfurylaminen zu gelangen.

$$SO_2\begin{cases} NH\ C_2H_5 \\ NH\ C_2H_5 \end{cases} = C_2H_5NH_2 + C_2H_5NSO_2$$

Doch gelang es nicht, die Reaktion in diesem Sinne zu leiten. Die Abspaltung sollte durch Einwirkung von conc. Salzsäure erfolgen. Diese aber wirkte erst bei 150° im geschlossenen Rohr auf das Sulfamid ein und zerlegte es dann unter Bildung von Schwefelsäure und Aminbase, bezw. deren schwefelsauren Salz, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$SO_2 \begin{cases} NHC_2H_5H\ OH \\ \qquad + \\ NHC_2H_5H\ OH \end{cases} + HCl = C_2H_5NH_2H_2SO_4 + C_2H_5NH_2HCl$$

Die symmetrisch dialkylierten Sulfamide sind bisher noch nicht dargestellt worden, und ich habe daher die Äthyl-, Propyl-, Butyl und Benzyl-Verbindungen hergestellt, teils für den oben genannten Versuch, teils um diese neuen Verbindungen näher zu charakterisieren.

Man erhält sie sehr leicht durch Umsetzen von vier Molekülen primärer Base mit einem Molekül Sulfurylchlorid in trockner ätherischer Lösung, wobei zwei Moleküle Base als salzsaures Salz abgeschieden werden:

$$4\,C_2H_5NH_2 + SO_2Cl_2 = SO_2(NH\,C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5NH_2HCl.$$

Von diesen Verbindungen bildet das Diäthylsulfamid weisse Blättchen, die bei 68° schmelzen und sich leicht in heissem Wasser und organischen Lösungsmitteln lösen. Die übrigen dargestellten Sulfamide bilden ebenfalls farblose Kristallblättchen, die sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und anderen

organischen Lösungsmitteln lösen. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit der zunehmenden Grösse der eingeführten Radikale ab, und die Benzylverbindung ist darin unlöslich. Die wässrigen Lösungen reagieren neutral. Die Verbindungen bilden keine Salze mehr; sie lösen sich in heisser Natronlauge und scheiden sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Im luftverdünnten Raum lassen sie sich unzersetzt destillieren. Durch Reduktion gehen sie in Schwefelwasserstoff und Aminbase über.

Diese Umsetzung des Sulfurylchlorids erfolgt jedoch nur mit den primären Aminen der aliphatischen Reihe; auf die rein aromatischen Basen wirkt das Sulforylchlorid, wie bereits erwähnt, chlorierend.

Nach diesen Untersuchungen wandte ich mich der Darstellung der primären Thioamine der aliphatischen, wie der aromatisch-aliphatischen Reihe zu und werde die Entstehungsweisen und allgemeinen Eigenschaften dieser Verbindungen näher beschreiben.

Von den zur Anwendung gekommenen Basen habe ich eine ganze Reihe selbst dargestellt; teils nach der Methode von Ladenburg durch Reduktion der betreffenden Hydrazone mittelst Natrium und absolutem Alkohol, teils aus den Nitrilen und vielfach auch nach dem eleganten Verfahren von Gabriel durch Spalten der betreffenden Phtalimidverbindung mit konz. Salzsäure. Die letztere Methode lieferte bei weitem die besten Ausbeuten und ist nach meinen Erfahrungen, wo es angängig ist, wie zum Beispiel bei der Darstellung der Xylylamine, der Reduktionsmethode entschieden vorzuziehen.

Gerade die eben genannten Basen habe ich teils durch Reduktion der Tolunitrile, teils aus dem Xylylphtalimid mittelst konz. Salzsäure dargestellt, und es hat mir die letztere Darstellungsweise stets die besten Ausbeuten geliefert.

Ich werde im experimentellen Teil auf die Darstellung der einzelnen Amine noch des nähern zurückkommen.

Die Dithioamine nun entstehen durch Einwirkung von einem Molekül Einfach-Chlorschwefel auf drei Moleküle primärer Base, wovon zwei Moleküle als salzsaures Salz abgeschieden werden. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\ CH_3\ NH_2 + S_2\ Cl_2 = CH_3\ NS_2 + 2\ CH_3\ NH_2\ H\ Cl$$

Die Ausführung der Reaktionen geschah in stark verdünnten ätherischen Lösungen. Trotzdem verlief die Reaktion, namentlich bei den niedrig siedenden Basen sehr lebhaft und unter starker Erwärmung, sodass eine gründliche Kühlung nötig war.

Man kann auch Benzol als Lösungsmittel anwenden, doch empfiehlt sich dies für die öligen Thioverbindungen nicht, da diese die letzten Anteile des Benzols sehr fest halten.

Die Dithioamine sind teils gut kristallisierende, äusserst beständige Verbindungen ohne jeden Geruch, teils bilden sie leicht bewegliche oder zähflüssige Oele, die schwach gelb gefärbt sind, und meist einen durchdringenden, meiner Ansicht nach unangenehmen Geruch besitzen. Die flüssigen Verbindungen sind nicht sehr beständig; einige, wie die Methyl- und

Äthylverbindung, zersetzen sich schon nach einigen Tagen. Die Beständigkeit nimmt in der aliphatischen Reihe mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Radikals nur unerheblich zu; die Butylverbindungen und die Heptylverbindung halten sich auch nur einige Wochen. Besonders haltbar sind die Dithioverbindungen, deren Radikal eine tertiäre Kohlenstoffbindung enthält, wie zum Beispiel das tertiär Butyldithioamin und das tertiär Amyldithioamin. Allmählich färben sich die flüssigen Körper unter Trübung dunkler und gehen dann in ihre Zersetzungsprodukte über, bestehend in Schwefel, Ammoniak und harzigen Substanzen. Die kristallinischen Dithioamine werden von Wasser, Natronlauge und verdünnten Säuren nicht angegriffen, die flüssigen erst nach längerem Kochen sehr allmählich. Konzentrierte Salzsäure zersetzt alle Verbindungen unter Bildung von salzsaurer Base, Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel. Gasförmige Salzsäure regeneriert die betreffende Base und Einfach-Chlorschwefel. Phosphortrichlorid entzieht den Thioverbindungen den Schwefel und bildet Phosphorsulfochlorid.

Während die Thioverbindungen der sekundären Amine mit Wasserdämpfen flüchtig und unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillierbar sind, lassen sich die Thioverbindungen der primären Amine überhaupt nicht destillieren; sie zersetzen sich selbst unter vermindertem Druck schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur. Infolge dieses Verhaltens lassen sich die obigen Produkte schwer reinigen. Man erhält sie aber annähernd rein, wenn

man bei der Darstellung so verfährt, dass man die Base in geringem Überschuss lässt und die ätherische Lösung dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausschüttelt. Nach dem Verdunsten der zuvor getrockneten ätherischen Lösung bleibt die Thiobase fast rein zurück.

Als Michaelis und Luxembourg[1] die Dithioverbindungen einiger sekundärer Basen dargestellt hatten, liessen sie auch auf primäres Äthylamin Einfach-Chlorschwefel einwirken und vermuteten in dem von ihnen nicht näher untersuchten Reaktionsprodukt, dem Äthyldithioamin, einen Repräsentanten der geschwefelten Nitroverbindungen. Diese Vermutung bestätigte sich jedoch nicht. Während die Nitroverbindungen nur die einfache Zusammensetzung RNO_2 besitzen, sind die sämtlichen Dithioamine bimolekulare Verbindungen, wie durch die Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln sowohl mittelst Gefrierpunktserniedrigung, als auch mittelst Siedepunktserhöhung festgestellt wurde. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Dass die Schwefelatome tatsächlich am Stickstoff gebunden sind, dafür sprechen die angeführten Reaktionen dieser Verbindungen zur Genüge. Vermutlich werden die beiden Moleküle durch die Schwefelatome zusammengehalten, so dass folgende Konstitution zustande käme:

$$CH_3\text{-}N<\begin{matrix}S\text{-}S\\S\text{-}S\end{matrix}>N\text{-}CH_3$$

1) Ber. 28. 167.

Diese Auffassung entspricht der Annahme, dass im Einfach-Chlorschwefel die untereinander gebundenen S-Atome beide zweiwertig sind und je ein Cl-Atom gebunden halten: Cl-S-S-Cl.

Es würde das Methyldithioamin in folgender Weise entstehen:

$$CH_3N\boxed{H_2} + \begin{matrix}Cl\text{-}S\text{-}S\text{-}\boxed{Cl}\\ Cl\text{-}S\text{-}S\text{-}\boxed{Cl}\end{matrix} + \boxed{H_2}N\,CH_3 =$$

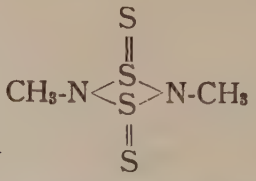
$$CH_3N\left<\begin{matrix}S\text{-}S\\ S\text{-}S\end{matrix}\right>N\,CH_3 + 4\,HCl$$

Man kann sich aber auch den Chlorschwefel derart konstituiert denken, dass an einem vierwertigen Schwefelatom ein zweiwertiges ebensolches Atom und zwei Cl-Atome gebunden sind:

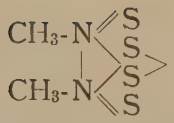
$$\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S \\ S\text{—}Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

Er würde so als ein Derivat des Thionylchlorids aufzufassen sein, in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Unter Zugrundelegung dieser Formel würde folgende Konstitution resultieren:

$$CH_3\text{-}N\left<\begin{matrix}S\\ \|\\ S\\ S\\ \|\\ S\end{matrix}\right>N\text{-}CH_3$$



Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass die Bindung der beiden Moleküle einerseits durch die beiden Stickstoffatome erfolgt, andererseits auch durch je ein Schwefelatom der beiden Moleküle. Nach dieser Annahme würde sich folgende Konstitution ergeben:



Welche von diesen Formeln die richtige ist, muss dahingestellt bleiben. Am wahrscheinlichsten ist wohl die erste Formel.

Als erstes der Dithioamine stellte ich das Benzyl-Dithioamin $C_7 H_7 NS_2$ dar, dessen Bildung in Benzollösung nach der folgenden Gleichung erfolgt:

$$3C_7 H_7 NH_2 + S_2 Cl_2 = C_7 H_7 NS_2 + 2C_7 H_7 NH_2 HCl.$$

Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine aromatisch riechende, zähflüssige Substanz, aus der sich nach Zusatz von etwas Aether und Reiben mit einem Glasstab das Benzyldithioamin in kleinen weissen Kristallen abschied. Der grösste Teil des Reaktionsproduktes blieb flüssig. Das Benzyldithioamin bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol weisse Kristalle, die bei 138° zu einer gelben aromatisch riechenden Flüssigkeit schmelzen. Es ist eine sehr beständige Verbindung, die erst von conc. Säuren angegriffen wird.

Wie gegenüber dem Thionylchlorid das Benzylamin ein von den anderen Basen abweichendes Verhalten zeigt, so nimmt es auch dem Einfach-Chlorschwefel gegenüber eine Sonderstellung ein, nämlich in sofern, als neben der Bildung des Benzyldithioamins noch eine andere Reaktion verläuft, die ich bei keiner anderen Base weiter beobachten konnte. Es gelang mir aus dem öligen Nebenprodukt noch eine wohlcharakterisierte, in schönen gelben Nadeln

kristallisierende Verbindung zu isolieren, die, wie die sorgfältigen Analysen ergaben, an zwei Stickstoffatomen fünf Atome Schwefel gebunden halten und die Zusammensetzung $(C_7H_7NS_2)_2S$ haben. Ich bezeichne diesen Körper als Dibenzylpentathiodiamin. Wie die Bildung dieses Körpers zu stande kommt, konnte nicht festgestellt werden. Sicher ist, dass hierbei freier Schwefel abgeschieden wird. Es gelang mir nicht, die Bildung zu verhindern oder in irgend einer Weise zu begünstigen. Ich glaubte, diese interessante Verbindung in grösserer Menge oder ausschliesslich erhalten zu können, wenn ich dem Chlorschwefel im Verhältnis der nachstehenden Gleichung Schwefel zusetzte:

$$6C_7H_7NH_2 + 2S_2Cl_2 + S = (C_7H_7NS_2)_2S + 4C_7H_7NH_2HCl.$$

Ein Versuch aber zeigte mir, dass der Prozess in keiner Weise durch den Schwefelzusatz verändert wird. Das Dibenzylpentathiodiamin ist im Gegensatz zu der Dithioverbindung in Aether, Ligroin und Petroläther ziemlich leicht löslich. Es schmilzt schon bei 93—94°. Von Natronlauge und verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen. Beim Kochen mit conc. Salzsäure bildet es Benzaldehyd, Chlorammonium und Schwefel:

$$(C_6H_5CH_2NS_2)_2S + 2H_2O + 2HCl = 2C_6H_5COH + 2NH_4Cl + 5S.$$

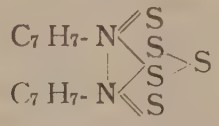
Auch hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von dem Benzyldithioamin, das mit conc. Salzsäure Benzylamin, schweflige Säure und Schwefel liefert.

$$2C_7H_7NS_2 + 2H_2O + 2HCl =$$
$$2C_7H_7NH_2HCl + SO_2 + 3S$$

Beide Verbindungen geben bei der Reduktion Benzylamin und Schwefelwasserstoff.

Die Molekulargewichtsbestimmung, die ich von der Pentathioverbindung in Benzollösung durch Siedepunktserhöhung ausführte, ergab die einfache Zusammensetzung $(C_7H_7NS_2)_2S$. Was die Konstituon anbetrifft, so lassen sich auch hier nur Vermutungen aussprechen. Man kann sich die Verbindung als aus zwei Molekülen Benzyldithioamin bestehend denken, deren je zwei Schwefelatome mit einem fünften Atom Schwefel verbunden sind:

Doch auch hier ist die Möglichkeit gegeben, dass zwischen den beiden Stickstoffatomen eine Bindung eingetreten ist, und nur je ein Atom Schwefel mit einem fünften ebensolchen in Verbindung steht. Für diese Annahme ergibt sich die folgende Formel:



Beweise für die Richtigkeit der einen oder anderen Konstitution konnten nicht gebracht werden.

Ich stellte auch einige teils in der Methylengruppe teils im Kern substituierte Dithiobenzylamine dar, wobei ich immer von den betreffenden substituierten Benzylaminen ausging. Von dem in der

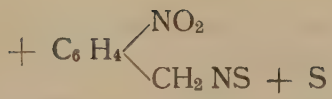
Methylengruppe substituierten Verbindungen erhielt ich das Benzhydryldithioamin $(C_6H_5)_2CHNS_2$ in sehr guter Ausbeute als eine farblose, kristallinische Verbindung, die der Benzylverbindung sehr ähnlich ist und bei 190° schmilzt. Mit weniger guter Ausbeute erhielt ich das Phenylaethylthioamin $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CHNS_2$ das ebenfalls kristallinisch ist und bei 154° schmilzt. Hier hatte sich in grösserer Menge ein harziges Nebenprodukt gebildet, aus dem ich keinen einheitlichen Körper mehr absondern konnte.

Von den im Kern substituierten Benzylaminen kamen die drei Tolubenzylamine, ortho und para Nitrobenzylamin, sowie ortho und para-Amido-benzylamin zur Anwendung.

Die Xylylamine oder Tolubenzylamine, wie sie auch genannt werden, setzen sich mit Einfach-Chlorschwefel in derselben Weise wie das Benzylamin zu den Dithioverbindungen um. Diese bilden aber wider Erwarten zähflüssige Körper, die sich nicht einmal durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Unter den aromatisch-alipathischen Dithioverbindungen sind sie die einzigen Körper, die flüssig geblieben sind.

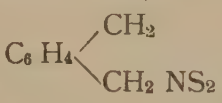
Die Nitrobenzylamine zeigen die eigentümliche Erscheinung, dass sie sich mit Einfach-Chlorschwefel nicht unter Aufnahme der beiden Schwefelatome umsetzen, sondern es tritt an das Stickstoffatom nur ein Atom Schwefel, während das andere abgeschieden wird:

$$3C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + S_2Cl_2 = 2C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH_2NH_2HCl\end{matrix}$$



Das ortho-Nitrobenzylthioamin schmilzt bei 119°, die Para-Verbindung bei 80°. Beide Verbindungen sind nur wenig beständig; sie färben sich bald dunkler und zersetzen sich dann ganz,

Die Amidobenzyldithioamine



scheiden sich bei der Darstellung mit dem salzsauren Amidobenzylamin aus und können von diesem durch Auskochen mit Wasser getrennt werden. Diese sind in allen bisher angewandten Lösungsmitteln unlöslich. Zwecks Reinigung werden sie mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgezogen. Die so gereinigten Amidoverbindungen bilden ein gelbes Pulver. Die Schmelzpunkte konnten nicht genau festgestellt werden, da diese Verbindungen vor dem Schmelzen sich aufblähen und aufschäumen und nicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen. Ich stellte die Amidoverbindungen in der wohl berechtigten Erwartung dar, dass sie der Salzbildung fähig seien. Doch bestätigte sich diese Annahme nicht. Sie sind weder in verdünnten noch in konzentrierten Säuren löslich. Letztere zersetzten die Amidoverbindungen in demselben Sinne wie die anderen Thioamine.

Die Molekulargrösse konnte nicht festgestellt werden, da wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen

sich keine Molekulargewichtsbestimmung ausführen liess. Die Unlöslichkeit und die damit verbundene Unfähigkeit, Salze zu bilden, lassen darauf schliessen, dass die Amidobenzyldithioamine polymere Verbindungen sind.

Die von mir dargestellten Dithioamine der aliphatischen Reihe sind sämtlich ölige Verbindungen, die, wie schon erwähnt, teilweise sehr beständig sind. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, namentlich beim Erwärmen, darf man bei der Darstellung den Äther nicht vollständig abdestillieren, sondern man muss die letzten Anteile absaugen.

Von den Dithioverbindungen dieser Reihe verdient besonderes Interesse eine ungesättigte Verbindung, das Allyldithioamin $C_3H_5NS_2$. Dieses besitzt die Fähigkeit, von der bimolekularen flüssigen Form unter dem Einfluss von Säuren in eine sehr beständige polymere Form überzugehen. Die Polymerisation wird schon durch Essigsäure bewirkt, aber nur langsam, während die anorganischen Säuren schon in Spuren momentan polymeriserend wirken. Man erhält das polymere Allyldithioamin absolut rein, wenn man die flüssige Verbindung mit Essigsäure, worin sie etwas löslich ist, übergiesst und dann einen Tropfen conc. Schwefelsäure hinzufügt. Es fällt sofort als braunes Pulver aus, das völlig unlöslich ist und beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt.

Von dieser ungesättigten Verbindungen Additionsprodukte herzustellen gelang nicht. Durch Einwirkung von Brom erhielt ich aus dem flüssigen Produkt eine vollkommen unlösliche Substanz, die

30 % Brom enthielt, während die reine Bromadditionsverbindung 57,3 % Brom enthalten würde. Warscheinlich lag hier ein Gemisch vor von der polymeren Allylverbindung mit einem ebensolchen Bromadditionsprodukt. Jedenfalls wirken die in Brom enthaltenen oder sich erst bei der Reaktion bildenden Spuren von Bromwasserstoffsäure sofort polymerisierend, und in der polymeren Form ist das Allyldithioamin nicht reaktionsfähig. Es wird auch von konz. Salzsäure nicht mehr angegriffen.

Diese Unfähigkeit der polymeren Verbindung Additionsprodukte zu bilden, spricht auch dafür, dass die Amidobenzyldithioamine ebenfalls polymer sind und dadurch die Fähigkeit zur Salzbildung, die doch auch nur eine Addition an das Stickstoffatom ist, verloren haben.

Die Monothioamine entstehen analog den Dithioaminen durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2, auf die primären Amine z. B.:

$$3\,C_7H_7NH_2 + SCl_2 = C_7H_7NS + 2C_7H_7NH_2HCl.$$

Sie besitzen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die Dithioamine. Als einzige kristallinische Verbindung erhielt ich das Benzhydrylthioamin $(C_6H_5)_2CHNS$, das bei 88° schmilzt. Das Benzylmonothioamin bildet im Gegensatz zu der kristallisierenden Dithioverbindung ein dickflüssiges Produkt und unterscheidet sich von dieser ferner dadurch, dass sie mit verdünnten Säuren Benzaldehyd, Ammonsalz und Schwefel liefert, während hiervon das Benzyldithioamin nicht angegriffen wird.

$$2\,C_6H_5CH_2NS + 2\,H_2O + H_2SO_4 = 2\,C_6H_5CHO + (NH_4)2\,SO_4 + 2\,S$$

Mit konz. Salzsäure bildet die Monothioverbindung ebenfals salzsaures Benzylamin, Schwefel und schweflige Säure.

Das Benzylmonothioamin ist isomer mit Thiobenzamid.

$C_6H_5CH_2NS$ $C_6H_5CSNH_2$

Nicht alle Monothioverbindungen konnten vollständig rein erhalten werden, sie waren zum Teil mit der entsprechenden Dithioverbindung verunreinigt, da der Zweifach-Chlorschwefel etwas S_2Cl_2 enthielt. Hieraus erklären sich auch die weniger genauen Zahlenwerte der Schwefelbestimmungen, und auch die Molekulargewichte wurden infolgedessen teilweise etwas zu hoch gefunden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass auch die einfach geschwefelten primären Amine bimolekular sind. Nachdem durch die zahlreichen Versuche nachgewiesen ist, dass die primären Amine der aliphatischen und aromatisch-aliphatischen Reihe Mono- und Dithioverbindungen bilden, kann man wohl mit Recht den Satz aufstellen:

„Die primären Amine der aliphatischen und aromatisch-aliphatischen Reihe sind dadurch charakterisiert, dass sich in ihnen die beiden am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch ein und zwei Atome Schwefel ersetzen lassen. Die resultierenden Thioamine sind bimolekular."

Schliesslich habe ich noch das Verhalten des

Einfach-Chlorschwefels gegen Thiobenzamid in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen und festgestellt, dass hier der Chlorschwefel dieselbe Wirkung ausübt, wie eine alkoholische Jodlösung.

A. W. Hofmann[1] hatte gezeigt, dass alkoholische Jodlösung dem Thiobenzamid Wasserstoff und Schwefel entzieht und zwar derart, dass aus zwei Molekülen Thiobenzamid die an Stickstoff gebundenen vier Wasserstoffatome und ein Atom Schwefel austreten; die verbleibenden Reste $C_6H_5C{=}N$- und C_6H_5CSN lagern sich zu einer ringförmigen Verbindung zusammen, die A. W. Hofmann und Gabriel[2] später als geschwefeltes Dibenzenylazoxim oder Dibenzenylazosulfim bezeichneten und der sie folgende Konstitution zuschrieben:

Durch Chlor und Brom erhielten sie denselben Körper.

Mit Einfach-Chlorschwefel reagiert das Thiobenzamid in der Weise, das zwei Moleküle S_2Cl_2 auf zwei Moleküle Thiobenzamid unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Salzsäure einwirken gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CSN\boxed{H_2} \\ C_6H_5C\boxed{S}N\boxed{H_2} \end{matrix} + \begin{matrix} S_2\boxed{Cl_2} \\ S_2\boxed{Cl_2} \end{matrix} = C_{14}H_{10}N_2S + 4\,HCl + 5\,S$$

1) Ber. 2. 645.
2) Ber. 25. 1578.

Der so dargestellte Körper bildete weisse, seidenglänzende Nadeln, die alle Eigenschaften des von A. W. Hofmann beschriebenen Dibenzenylazosulfim zeigten.

Zum Schluss dieser Darlegungen möchte ich noch auf eine von Wallach[1] angegebene Methode zur Darstellung des Thiobenzamids zurückkommen, nach der ich dieses darzustellen versuchte, bevor ich es nach dem vorzüglichen Verfahren von Gabriel und Heymann[2] durch Anlagern von Schwefelwasserstoff an Benzonitril erhielt. Wallach gibt in seiner Arbeit über die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome im Methylen hierüber folgendes an:

„Erhitzt man 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. Schwefel im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180°, so findet sich nach dem Erkalten der Röhreninhalt vollkommen erstarrt. Die entstandene feste Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, bei 115° und zeigte alle Eigenschaften des bekannten Thiobenzamids. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2NH_2 + 2S = C_6H_5CSNH_2 + H_2S.$$“

Vorher gibt Wallach über die Darstellung des Thiobenzanilids an, dass er dieses aus einem Molekül Benzylanilin und zwei Atomen Schwefel erhalten habe. Diese Angaben habe ich bei der Darstellung genannter Verbindung bestätigt gefunden. Wenn nun die Bildung des Thiobenzamids tatsächlich im Sinne obiger Gleichung verliefe, so genügte doch

1) Annalen d. Ch. 259. 304.
2) Ber. 23. 158.

auch hier die Anwendung von 1 Mol. Benzylamin auf zwei Atome Schwefel, während Wallach 2 Mol. Base vorschreibt. Dieser Ansicht entsprechend gibt auch Beilstein[1] in seinem Handbuch, worin diese Darstellungsweise des Thiobenzamids aufgenommen ist, an, dass Thiobenzamid durch Erhitzen von 1 Mol. Benzylamin und 1 Mol. Schwefel entstehe.

Der Tatsache aber entspricht weder die eine noch die andere Angabe; denn das entstehende Produkt ist gar kein Thiobenzamid, sondern Benzylthiobenzamid $C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5$

Die Bildung des Thiobenzamids erfolgt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung nur intermediär, es wirkt sofort weiter auf vorhandenes Benzylamin ein und bildet Benzylthiobenzamid unter Abspaltung von Ammoniak. Letzteres bindet die Hälfte des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelammonium.

Den Vorgang gibt folgende Gleichung wieder:

$$2\,C_6H_5CH_2NH_2 + 4\,S = 2\,C_6H_6CSNH_2 + 2\,H_2S$$

$$2\,C_6H_5CSNH_2 + 2\,C_6H_5CH_2NH_2 = 2\,C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5 + 2\,NH_3$$

$$2\,H_2S + 2\,NH_3 = (NH_4)_2S + H_2S$$

oder zusammengezogen:

$$4\,C_6H_5CH_2NH_2 + 4\,S = 2\,C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5 + (NH_4)_2S + H_2S$$

Ich habe die Versuche mehrmals wiederholt und in verschiedenen Mengenverhältnissen den Schwefel

1) Beilstein II 1292.

einwirken lassen, aber in keinem Falle trat eine Reaktion im Sinne der von Wallach angegebenen Gleichung ein. Ich erhielt stets Benzylthiobenzamid und bekam den in grösserer Menge als zwei Atome auf ein Molekül Benzylamin angewandten Schwefel wieder zurück.

Wenn sich die Richtigkeit dieses Prozesses bestätigen sollte, so musste ich zu demselben Körper gelangen, wenn ich Thiobenzamid mit Benzylamin erhitzte. In der Tat habe ich so das Benzylthiobenzamid erhalten.

Diese Verbindung scheint nicht bekannt zu sein; in der Literatur habe ich darüber keine Angaben gefunden. Sie kristallisiert in schönen gelben Nadeln, die in Äther, Alkohol, Essigäther, Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Von dem Thiobenzamid unterscheidet sich das Benzylthiobenzamid durch seine Unlöslichkeit in Wasser und den viel niedriger liegenden Schmelzpunkt.

Nach diesen Versuchen erscheint es doch fraglich, dass Wallach auf dem von ihm angegebenen Wege das Thiobenzamid erhalten hat, und ist es sehr wahrscheinlich, dass die von Wallach als Thiobenzamid angegebene Verbindung nichts anderes als das Benzylthiobenzamid gewesen ist. Eine Analyse, die den sichersten Aufschluss über den Körper gegeben hätte, scheint nicht ausgeführt zu sein; jedenfalls finden sich in der betreffenden Arbeit keine Analysenangaben. Zwar gibt Wallach den Schmelzpunkt zu 115° an; es ist aber sehr wohl möglich, dass die zur Schmelzpunktbestimmung

dienenden Kristalle nur Schwefel waren und Wallach dadurch irregeführt ist. So fand ich einmal, als ich der alkoholischen Mutterlauge die ersten ausgeschiedenen Kristalle zwecks Bestimmung des Schmelzpunktes entnommen hatte, diesen bei 114 ° liegend. Eine genaue Untersuchung dieser Kristalle zeigte mir bald, dass sie fast aus reinem Schwefel bestanden.

Die genaue Darstellungsweise aller hier besprochenen Verbindungen werde ich im zweiten Teil meiner Arbeit wiedergeben.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung von Sulfurylaminen.

Schwefelsaures Anilin und Essigsäureanhydrid, und zwar letzteres im Ueberschuss, wurden einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich weisse Kristalle aus, die sich nach dem Verdünnen mit Wasser noch vermehrten. Nach dem Abfiltrieren wurden die Kristalle aus heissem Wasser umkristallisiert und bildeten so farblose Blättchen, die beim Erhitzen im Reagenzglase verkohlten, ohne vorher zu schmelzen. Wie das chemische Verhalten und die Analyse zeigten, hatte sich p-Amidobenzolsulfosäure, die Sulfanilsäure, gebildet.

Analyse: 0,2277 g gaben 14 ccm Stickstoff bei 16° und 746 mm Druck.

0,1528 g gaben 0,2035 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_7NSO_3$	
N 8,09 %	8,05 %
S 18,49 „	18,29 „

Der Prozess war also nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen;

$$C_6H_5NH_2H_2SO_4 + 2\,(CH_3CO)_2O = C_6H_5NSO_2 + 4\,CH_3COOH$$

sondern folgendermassen:

$$C_6H_5NH_2H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O = C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H} + 2\,CH_3COOH$$

Die so erhaltene Sulfosäure hatte ganz die Eigenschaften wie die durch Erhitzen von Anilin und H_2SO_4 gewonnene Sulfanilsäure.

In der Annahme, dass die Reaktion vielleicht in dem gewünschten Sinne verlaufen würde, wenn die Para-Stellung besetzt ist, führte ich denselben Versuch aus mit Para-Toluidinsulfat und Essigsäureanhydrid. Auch hier kam ich nicht zu dem gehofften Resultat. Die anfangs klare Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser weisse Kristalle ab, die, wie der bei 147° liegende Schmelzpunkt erwies, mit dem bekannten Acet-p-toluid identisch waren. Es hatte das Anhydrid hier nicht wasserentziehend, sondern auf die Amidogruppe acetylierend gewirkt, während die Schwefelsäure abgespalten wurde.

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2}H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O = H_2SO_4 + C_6H_4{<}^{CH_3}_{NHCOCH_3} + CH_3COOH$$

In derselben Weise wie die Para-Verbindung behandelte ich Ortho- und Meta-Toluidinsulfat mit Essigsäureanhydrid und erhielt wieder die entsprechenden Sulfosäuren, die o-Toluidin-p-sulfosäure und die m-Toluidin-p-sulfosäure. Beide Verbindungen

verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen, sind schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

Stickstoffbestimmungen:

0,2146 g der Ortho-Verbindung gaben 13,5 ccm Stickstoff bei 12° und 774 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,48%	7,53%

0,1699 g der Meta-Verbindung gaben 11 ccm stoff bei 13° und 774 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,48%	7,75%.

Beim Erhitzen von schwefelsaurem Aethylamin mit Essigsäureanhydrid trat eine weitergehende Zersetzung ein, und ich erhielt nur harzige Produkte.

Ebenfalls im andern Sinne verliefen die Versuche, aus den symmetrisch dialkylierten Sulfamiden durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure 1 Molekül Base abzuspalten. Der Prozess sollte folgendermassen verlaufen:

$$SO_2\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix} + HCl = SO_2NC_2H_5 + C_2H_5NH_2HCl$$

Zur Ausführung wurden je 3 g Diaethylsulfamid, das bisher noch nicht bekannt ist und von mir dargestellt wurde, mit 10 g konz. Salzsäure auf 100, 120 und 150° im geschlossenen Rohr erhitzt. Erst bei 150° wirkte die Salzsäure ein und zwar in der Weise, dass das Diaethylsulfamid in schwefelsaures, bezw. salzsaures Salz übergeführt wurde.

$$SO_2(NHC_2H_5)_2 + 2H_2O + HCl = C_2H_5NH_2H_2SO_4 + C_2H_5NH_2HCl$$

Sulfurylamin wurde auch hier keine Spur gebildet.

Sym. dialkylierte Sulfamide.

Diese Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden. In der Literatur finden sich hierüber keine Angaben. Zur näheren Charakterisierung dieser Körper habe ich einige dargestellt.

Sym. Diaethylsulfamid.

$$SO_2(NHC_2H_5)_2$$

Das Diaethylsulfamid erhält man sehr leicht durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf wasserfreies Äthylamin. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$4C_2H_5NH_2 + SO_2Cl_2 = SO_2(NHC_2H_5)_2 + 2C_2H_5NH_2HCl$$

Zur Herstellung werden 4 Mol. des Amins in in dem zehnfachen Volumen stark abgekühlten trockenen Äthers gelöst und 1 Mol. Sulfurylchlorid, gleichfalls mit Äther verdünnt, tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion vollzieht sich momentan unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von salzsaurem Äthylamin. Nach Beendigung derselben wird vom abgeschiedenen Salz abfiltriert und dieses mit Äther nachgewaschen. Von dem fast farblosen Filtrat wird der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert. Der anfangs ölige Rückstand wird beim Erkalten oder

Berühren mit einem Glasstab grösstenteils kristallinisch und stellt das sym. Diäthylsulfamid dar, das aus Wasser in farblosen Blättchen kristallisiert. Es löst sich ausser in Wasser leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Es schmilzt bei 68° glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Das Diäthylsulfamid bildet keine Salze mehr, nach dem Kochen mit Natronlauge scheidet es sich beim Erkalten unverändert wieder aus; ebenso wird es von konz. Salzsäure beim Kochen nicht verändert, sondern erst bei höherer Temperatur unter Druck, wie ich vorhin schon erwähnt habe. Beim Erhitzen im Reagenzglase schmilzt das Amid und sublimiert dann. Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure geht es in Äthylamin und Schwefelwasserstoff über. Die Ausbeute an Diäthylsulfamid entspricht annähernd der Theorie.

Analyse: 0,2004 g gaben 32,1 ccm Stickstoff bei 17° und 776 mm Druck.

0,1652 g gaben 0,2517 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 19,07 %	18,90 %
S 21,05 „	20,92 „

Sym. n-Dipropylsulfamid.

$SO_2(NH\,C_3H_7)_2$

Diese Verbindung wird in der entsprechenden Weise wie das Diäthylsulfamid dargestellt unter Anwendung von reinem n-Propylamin. Auch hier geht

die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich, und es ist daher ebenfalls eine starke Verdünnung der Agentien mit Aether und gute Kühlung erforderlich. Zweckmässig lässt man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde stehen, da häufig nach dem sofortigen Abfiltrieren sich noch salzsaures Salz aus der Lösung abscheidet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Dipropylsulfamid als eine Kristallmasse, die sich nach dem Umkristallisieren in farblosen kleinen Blättchen ausscheidet. Diese Verbindung löst sich ebenfalls leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Sie schmilzt bei 118° und sublimiert bei höherer Temperatur. Gegen Alkalien und Säuren sind sie ebenfalls beständig.

Analyse: 0,2254 g gaben 30,4 ccm Stickstoff bei 764 mm Druck.

0,2152 g gaben 0,2780 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,55 %	15,42 %
S 17,77 „	17,74 „

Sym. n-Dibuthylsulfamid.

$SO_2(NH\,C_4H_9)_2$.

Dieses wird genau wie die vorhergehenden Verbindungen durch Neutralisation von norm. Butylamin mit SO_2Cl_2 dargestellt und bildet feine weisse Kriställchen, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind, dagegen in Wasser etwas schwerer als die Propylverbindung. Sie schmelzen bei 128° und sublimieren ebenfalls bei höherer Temperatur. Im

Übrigen zeigten sie dasselbe Verhalten wie die obigen Verbindungen.

Analyse: 0,2234 g gaben 26,6 ccm Stickstoff bei 21° 764 mm Druck.

0,2146 g gaben 0,2401 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,46 %	13,56 %
S 15,38 „	15,36 „

Sym. Dibenzylsulfamid.

$SO_2(NH\,CH_2\,C_6\,H_5)_2$.

Bei der anolog den obigen Verbindungen erfolgenden Darstellung geht die Reaktion mit nur geringer Wärmeentwicklung vor sich und es genügt daher eine Kühlung mit Leitungswasser. Ausser dem salzsauren Salz scheidet sich auch hier das in Aether nur in geringen Mengen lösliche Dibenzylsulfamid aus. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit Äther gut ausgewaschen und alsdann mit heisem Wasser ausgezogen. Hierbei geht das salzsaure Salz in Lösung, während das in Wasser unlösliche Dibenzylsulfamid zurückbleibt. Dieses wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Das ätherische Filtrat von dem Gesamtniederschlag hinterlässt nur noch geringe Mengen des Dibenzylsulfamids. Dieses stellt rein weisse, glänzende Blättchen dar, die bei 180° schmelzen und bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in heisser Natronlauge und scheidet sich unverändert daraus wieder ab. Es zeigt

also noch schwach sauren Charakter. Das sonstige Verhalten entspricht ganz dem der obigen Verbindungen.

Analyse: 0,2346 g gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 21° und 760 mm Druck.

0,2145 g gaben 0,1807 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,14 %	10,23 %
S 11,59 „	11,56 „

Diese vier Verbindungen habe ich zur Kenntnis der symmetrisch dialkylierten Sulfamide dargestellt.

Darstellung von primären Monothio- und Dithio-Aminen.

Dithioamine.

Es entstehen diese Verbindung, wie schon in der Einleitung angeführt, durch Einwirkung von Chlorschwefel auf die primären Amine. Wendet man käuflichen Chlorschwefel an, so ist es erforderlich, diesen, am besten unter Zusatz von etwas Schwefel zu destillieren, da er infolge seiner Zersetzlichkeit in Salzsäure und Schwefel, letzteren meist gelöst, enthält.

Aromatisch-aliphatische Dithioamine.

Benzyldithioamin.

Zur Darstellung dieses Dithioamins löst man in einem trocknen Kolben 3 Mol. Benzylamin in der zehnfachen Menge absolut trocknen Äthers und

lässt zu dieser Lösung 1 Mol. gleichfalls mit trocknem Äther verdünnten Einfach-Chlorschwefel langsam unter Kühlung mit Wasser hinzutropfen.

So geht die Reaktion unter schwacher Erwärmung nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\ C_7H_7NH_2 + S_2Cl_2 = C_7H_7NS_2 + 2\ C_7H_7NH_2HCl.$$

Auf Zusatz eines jeden Tropfens entstehen weisse Dämpfe, und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Benzylamin. Nachdem aller Chlorschwefel hinzugefügt ist, lässt man den vorschlossenen Kolben noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, weil dadurch der Niederschlag sich besser absetzt, filtriert alsdann und wäscht das salzsaure Salz gründlich mit trocknem Äther nach. Von dem gelbgefärbten Filtrat destilliert man den Äther aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand besteht aus einem gelben, aromatisch riechenden Produkt, aus dem sich die Dithioverbindung meistens in kleinen Kristallen abscheidet. Tut sie es nicht, so erreicht man die Abscheidung, wenn man das Produkt wieder mit etwas Äther aufnimmt und mit einem Glasstabe reibt. Man kann die Reaktion auch in trocknem Benzol vornehmen. Hier geschieht es meistens, dass nach dem Abdestillieren des Benzols die Thioverbindung sich erst nach Zusatz von Äther ausscheidet. Man filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht sie mit Äther nach, worin sie sehr schwer löslich sind, und kristallisiert sie aus Benzol um. Je nach der Konzentration der Lösung kristallisiert das Benzyldithioamin in kleinen weissen Blättchen oder

derberen durchsichtigen Kristallen. Es schmilzt bei 138° zu einer gelben aromatisch riechenden Flüssigkeit und färbt sich schon unterhalb der Schmelztemperatur gelb. Leicht löslich ist es in Benzol und seinen Homologen und in Chloroform, sehr schwer in Äther, Alkohol, Ligroin und Petroläther und unlöslich in Wasser. Auch in Eisessig ist es löslich, wird aber mit der Zeit hiervon angegriffen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und mit Natronlauge wird der Körper nicht verändert, wohl aber wird er von konz. Salzsäure zersetzt, indem sich salzsaures Benzylamin, Schwefel und schweflige Säure bildet:

$$2\ C_7H_7NS_2 + 2\ H_2O + 2\ HCl = C_7H_7NH_2HCl + SO_2 + 3\ S.$$

Lässt man auf Benzyldithioamin in Benzollösung gasförmige Salzsäure einwirken, so scheidet sich salzsaures Benzylamin aus, und nach dem Filtrieren und Verdunsten des Benzols bleibt Einfachchlorschwefel zurück.

$$C_7H_7NS_2 + 3\ HCl = C_7H_7NH_2HCl + S_2Cl_2$$

Erwärmt man die Verbindung mit Phosphortrichlorid und destilliert das Überschüssige bei 74° siedende Trichlorid aus dem Wasserbade ab, so hinterbleibt Phosphorsulfochlorid, das nach stärkerem Erhitzen bei 125° übergeht und ausser an seinem charakteristischen Geruch auch daran kenntlich ist, dass es, in Wasser gegossen, zunächst in Form feiner Tröpfchen untersinkt und sich dann beim Erwärmen in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zer-

setzt. Durch Reduktion geht das Benzyldithioamin in Benzylamin und Schwefelwasserstoff über. Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd oxydieren es in essigsaurer Lösung zu schwefelsaurem Benzylamin.

Mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, spaltet das Benzyldithioamin den Schwefel vollständig ab und es bilden sich hauptsächlich harzige Zersetzungsprodukte. Aus diesen erhielt ich durch Ausziehen mit Wasser einen kristallinischen Körper in so geringer Quantität, das ich keine Analyse davon ausführen konnte. Quantitativ wurde Stickstoff und Jod nachgewiesen, so dass die Vermutung nahe liegt, dass sich geringe Mengen einer Jodammoniumverbindung gebildet hatten.

Die Ausbeute an Benzyldithioamin ist nur gering. 10 g Benzylamin, wovon $^2/_3$ als salzsaures Salz austreten, sollten nach der Theorie 5,26 g des Dithioamins geben, während nur za. 1,2 g (23 % der Theorie) entstehen.

Es empfiehlt sich, nicht mehr als 5 g Base auf einmal anzuwenden, da bei Anwendung grösserer Mengen die Ausbeute sich noch verschlechtert.

Analyse: 0,1913 g gaben 0,5285 g $BaSO_4$.

0,1842 g gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.

0,1946 g gaben 0,3556 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
S 37,86 %	37,94 %
N 8,28 „	8,21 „
C 49,70 „	49,83 „
H 4,14 „	4,26 „

Von dem Benzyldithioamin wurden verschiedene Molekulargewichtsbestimmungen sowohl durch Siedepunktserhöhung, als auch durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Sämtliche nachstehende Bestimmungen ergaben für diese Verbindung die doppelte Molekulargrösse: $(C_7 H_7 NS_2)_2$.

0,2834 g in 15,47 g Benzol gelöst (= 1,831 % ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erhöhung von 0,145°
Gefunden: Molek. Gew. 337 Berechnet: 169.

0,3522 g in 15,35 g Benz. gelöst (= 2,293 % ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erhöhung von 0,185°
Gefunden: Molek. Gew. 331.

0,6794 g in 20,74 g Chloroform gelöst (= 3,275 % ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erhöhung von 0,37°.
Gefunden: Molek. Gew. 324.

0,2632 in 15,74 g Benzol gelöst (= 1,671 % ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erniedrigung von 0,232°.
Gefunden: Molek. Gew. 360.

Was die Konstitution des Benzyldithioamins anbetrifft, so habe ich schon im allgemeinen Teil darauf hingewiesen, dass dieselbe nicht bewiesen werden konnte und habe einige theoretisch mögliche Formeln für die Konstitution der Dithioamine angeführt.

Neben der Bildung des Benzyldithioamins erfolgt zwischen dem Benzylamin und Einfach-Chlorschwefel noch eine andere Umsetzung. Wie dieser Prozess verläuft und wodurch er bedingt ist, konnte ich trotz sorgfältiger Beobachtung nicht ermitteln. Tatsache

ist, dass er zu einer sehr interessanten Verbindung führte, die ich

Dibenzylpentathiodiamin

$(C_6H_5CH_2NS_2)_2S$

genannt habe.

Kocht man das bei der Bildung des Benzyldithioamins entstehende ölige Nebenprodukt mit Alkohol aus, so geht dieses grösstenteils in Lösung. Beim Erkalten trübt sich die Lösung und es setzt sich zunächst ein öliger Körper ab, von dem man die alkoholische Lösung abgiesst. Diese lässt man an der Luft freiwillig verdunsten, wobei sich neben weiteren Mengen des öligen Produktes ein in schönen schwefelgelben Nadeln kristallisierender Körper abscheidet, den man auf Ton abpresst. Verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, so bleibt der Körper ölig. Es ist also für die Kristallisation ein langsames Verdunsten nötig. Die so gewonnenen Kristalle enthalten noch freien Schwefel beigemengt, der auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther nicht zu entfernen ist, da immer etwas Schwefel mit in Lösung geht. Erst durch Erwärmen mit Schwefelammonium erhält man den Körper frei von elementarem Schwefel. Nachdem er dann nochmals aus Äther oder Petroläther umkristallisiert ist, schmilzt er bei 93—94°.

Das Dibenzylpentathiodiamin löst sich im Gegensatz zu der Dithioverbindung leicht in Äther, Ligroin, Petroläther, ferner auch in Benzol, in Chloroform,

Essigäther und Eisessig. In Wasser ist es unlöslich und schwimmt darin beim Kochen als ölige Tropfen herum, die beim Erkalten wieder fest werden. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich hauptsächlich von der Dithioverbindung dadurch, dass es mit konz. Salzsäure nicht, wie jene, Benzylamin und schweflige Säure bildet, sondern Benzaldehyd, Chlorammonium und Schwefel, entsprechend folgender Gleichung:

$$(C_6H_5CH_2NS_2)_2S + 2H_2O + 2HCl = 2C_6H_5COH + 2NH_4Cl + 5S.$$

Treibt man das Benzaldehyd mit Wasserdampf über, so kann man dieses als Hydrazon und in der hinterbliebenen Lösung das Ammonsalz mit Nessler's Reagenz nachweisen.

Durch Reduktion wird es ebenfalls in Benzylamin und Schwefelwasserstoff übergeführt, durch Oxydation in schwefelsaures Benzylamin. Gasförmige Salzsäure und Phosphortrichlorid geben dieselben Reaktionen wie mit der Dithioverbindung.

Ich versuchte durch Zusatz von einem Atom Schwefel zu einem Molekül Einfach-Chlorschwefel die Bildung der Pentathioverbindung zu begünstigen, aber der Prozess wurde durch diesen Zusatz keineswegs beeinflusst.

Analyse: 0,2230 g gaben 14,4 ccm Stickstoff bei 15° und 766 mm Druck.

0,1849 g gaben 11,9 ccm Stickstoff bei 14,5° und 752 mm Druck.

0,1468 g gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 22° und 767 mm Druck.

0,1564 g gaben 0,4873 g $BaSO_4$.
0,1366 g gaben 0,4214 g $BaSO_4$.
0,1424 g gaben 0,2312 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.
0,1551 g gaben 0,2602 g CO_2 und 0,05 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,56 %	7,58, 7,42, 8,12 %
S 43,24 „	42,72, 42,36 %
C 45,40 „	45,81, 45,75 „
H 3,78 „	3,77, 3,58 „

Die Molekulargewichtsbestimmung von dieser Verbindung durch Siedepunktserhöhung ergab die einfache Zusammensetzung $(C_6H_5CH_2NS_2)S$:

0,2646 g in 15,77 g Benzol gelöst (= 1,677% tige Lösung) gaben eine Temperatur-Erhöhung von 0,12°.

Berechnetes Molek.-Gew. 370.
Gefundenes Molek.-Gew 373.

Die Anordnung der Schwefelatome im Molekül lässt sich auch hier nicht mit Sicherheit feststellen. Man kann annehmen, dass das Dibenzylpenthiodiamin aus 2 Molekülen Benzyldithioamin besteht, die durch ein fünftes Schwefelatom zusammengehalten werden:

$$C_7H_7N = S_2 = S = S_2 = N - C_7H_7.$$

Im ersten Teil dieser Arbeit habe ich bereits einige Konstitutionsmöglichkeiten angeführt, die für das Dibenzylpentathiodiamin in Betracht kommen könnten.

Benzhydryldithioamin.

$(C_6H_5)_2CHNS_2$

Das für die Darstellung dieses Körpers erforderliche Benzhydrylamin wurde von mir nach der

bewährten Methode von Ladenburg dargestellt durch Reduktion des aus Benzophenon und Phenylhydrazin erhaltenen Benzophenonphenylhydrazons mittelst metallischem Natrium in absolut alkoholischer Lösung. Im allgemeinen beachtete ich hierbei die von Linow[1]) angegebenen Bedingungen, hielt es aber für zweckmässiger eine grössere Menge absoluten Alkohols zur Lösung anzuwenden, als Linow angibt. Ich habe auf je 10 g Hydrazon 150 g Alkohol angewandt. Bei Anwendung geringerer Mengen Alkohol wird das Hydrazon gar nicht gelöst, und es tritt bald der Übelstand ein, dass der Kolbeninhalt durch das Natriumalkoholat fast breiartig wird und das Natrium sich kaum noch löst. Man muss dann eine grössere Menge Alkohol nachgiessen und es vergeht geraume Zeit, bis die Lösung wieder ins Sieden gerät. Löst man von vornherein in der hinreichenden Menge Alkohol und trägt in die siedende Lösung unter vorsichtigem Umschwenken des Kolbens das Natrium in kleinen Stücken ein, so kann die Reduktion mit guter Ausbeute in $2^1/_2$ bis 3 Stunden beendigt sein. Die Trennung des Benzhydrylamins von dem Anilin erfolgte durch Titration mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem schwefelsauren Benzhydrylamin wurde die Base mit Natriumhydroxyd abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde die Base durch Destillation gereinigt.

---

[1]) Dissertation Rostock 1893.

Um aus dieser Base das Benzhydryldithioamin darzustellen, werden 3 Moleküle derselben in der zehnfachen Menge trockenen Aethers gelöst und tropfenweise mit 1 Molekül in demselben Verhältnis mit Aether verdünnten Einfach-Chlorschwefel versetzt. Auch hier tritt die Reaktion unter Erwärmung ein und unter Abscheidung des salzsauren Salzes, sowie eines Teiles der Dithioverbindung. Nachdem man das Reaktionsgemisch eine Weile sich selbst überlassen hat, wird filtriert und der Niederschlag mit Aether nachgewaschen. Zur Trennung der Thioverbindung von dem salzsaurem Salz wird das Gemisch mit Wasser ausgekocht und sofort filtriert. Das salzsaure Salz geht in Lösung, während das Benzhydryldithioamin zurückbleibt und auf Ton abgepresst wird. Das gelb gefärbte Aetherfiltrat hinterlässt nach dem Destillieren ebenfalls noch etwas von der Dithioverbindung neben einem gelben harzigen Produkt.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol bildet das Benzhydryldithioamin kleine weisse Kristalle, die bei 190° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie lösen sich ausser in Benzol noch in Toluol und Chloroform. In Aether sind sie sehr schwer löslich.

Die Ausbeute an Benzhydryldithioamin ist besser als die der entsprechenden Benzylverbindung. Es hatte sich nur wenig von dem harzigen Nebenprodukt gebildet. Aus diesem konnte kein Körper mehr isoliert werden. Das chemische Verhalten entsprach ganz dem der Benzylverbindung.

Analyse: 0,1157 g gaben 5,5 ccm Stickstoff bei 10 ° und 756 mm Druck.

0,1342 g gaben 0,2528 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,71%	5,63%
S 26,12%	25,87%

Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers ergab gleichfalls die doppelte Molekulargrösse

$$((C_6H_5)_2CH\,NS_2)_2$$

0,4520g in 16,89 g Benzol gelöst (= 2,676%ige Lösung) gaben eine Temperat.-Erhöhung von 0,15°.

Berechnetes Molek.-Gew.: 245.

Gefundenes Molek.-Gew.: 476.

α-Phenylaethyldithioamin.

$$C_6H_5\,CH_3\,CH\,N\,S_2$$

Das α-Phenyläthylamin habe ich aus dem Acetophenonphenylhydrazon durch Reduktion mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung in derselben Weise gewonnen wie das Benzhydrylamin.

Die Dithioverbindung dieser Base entsteht durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf Phenyläthylamin in ätherischer oder Benzollösung.

Das Reaktionsprodukt bildet eine dicke ölige Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von etwas Aether nach dem Reiben mit einem Glasstab nur wenig Penylaethyldithioamin in Form kleiner weisser Kristalle abscheidet. Aus dem Nebenprodukt konnte ich keinen kristallinischen Körper mehr erhalten.

Das reine α-Phenylaethyldithioamin schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 154°. Es löst

sich leicht in Benzol, Toluol und Chloroform, sehr schwer in Aether und ist in Alkohol, Ligroin, Petrolaether und Wasser unlöslich. Durch Natronlauge wird es nicht verändert; es gibt ganz analoge Reaktionen wie die Benzyl- und Benzhydrylverbindung.

Analyse: 0,1574 g gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 14^0 und 758^0 mm Druck. 0,1434 g gaben 0,3630 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,65%	7,79%
S 34,97%	35,20%

Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf einige im Kern substituierte Benzylamine.

Diese substituierten Benzylthioamine lassen sich nicht durch Substitution des Benzyldithioamins darstellen, sondern man muss stets von den betreffenden substituierten Benzylaminen ausgehen. Sämtliche hier angewandten Basen habe ich selbst gewonnen. Das Ortho- und para-Tolubenzylamin habe ich aus dem ortho- bezw. para-Tolunitril durch Reduktion mittelst metallischem Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten und verfolgte hierbei den von Kröber[1]) eingeschlagenen Weg, indem ich die Ortho-Verbindung bei mittlerer Temperatur, die Para-Verbindung bei kräftigem Sieden des Alkohols reduzierte. So erhielt ich die Basen in leidlich guter Ausbeute.

Die Herstellung der Nitrile aus dem ortho-

[1]) Berl. Ber. 23. 1026.

bezw. para-Toluidin geschah nach der allgemein üblichen Methode von Sandmayer.

Mit weit besserer Ausbeute erhielt ich das meta-Tolubenzylamin nach dem bereits schon von Strassmann[1]) und Brömme[2]) zur Darstellung der Xylylamine angewandten, eleganten Verfahren von Gabriel. Zur Ausführung wurden berechnete Mengen Xylylbromid und Phtalimidkalium im offenen Gefäss auf 180—200° erhitzt, und das resultierende Xylylphtalimid nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mittelst conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 180° in Phtalsäure und salzsaures Tolubenzylamin gespalten. Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Base siedete bei 202° und diente nach dem Rektifizieren zur Reaktion.

Dieses Verfahren ist entschieden der Reduktionsmethode vorzuziehen.

Nach demselben Prinzip habe ich das ortho- bezw. para-Nitrobenzylamin dargestellt und hierbei die von Gabriel und Jansen[3]) gegebene Vorschrift innegehalten. Das Nitrobenzylphtalimid erhielt ich durch Erhitzen von Nitrobenzylchlorid und Phtalimidkalium unter Anwendung von Benzylcyanid als Lösungsmittel. Der Zusatz des Benzylcyanid verhindert, dass infolge der Reaktionswärme das Gemisch plötzlich über die gewünschte Temperatur steigt, wodurch ein unbrauchbares Produkt entstehen würde.

---

[1]) Ber. 21. 576.
[2]) Ber. 21. 2701.
[3]) Ber. 24. 3092.

Das durch Spalten des Nitrobenzylphtalimids mit conc. Salzsäure erhaltene salzsaure Nitrobenzylamin wurde nach dem Umkristallisieren mit Alkali versetzt und die Base mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttett. Da das Nitrobenzylamid infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nicht rektifiziert werden konnte, so diente die aetherische Lösung nach dem Trocknen zur Reaktion mit Einfach-Chlorschwefel.

Das Amidobenzylamin wurde ebenfalls nach den Angaben von Gabriel[1]) erhalten und zwar durch Reduktion des Nitrobenzylamins. Es wurde Zinn mit conc. Salzsäure übergossen und in dieses Reduktionsmittel in kleinen Portionen salzsaures Nitrobenzylamin eingetragen. Nachdem wurde noch ca. eine Stunde auf 100° erhitzt und dann die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst H_2S entzinnt. Die filtrierte und eingedampfte Lösung hinterliess salzsaures Amidobenzylamin, das nach wiederholtem Umkristallisieren mit Alkali zersetzt wurde. Diese Base wurde ebenfalls mit alkoholfreiem Aether aufgenommen und in dieser Lösung nach dem Trocknen zur Reaktion verwandt, da das Amidobenzylamin ebenfalls wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht destillierbar ist.

Ortho-Tolubenzyldithioamin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2NS_2 \end{matrix}$$

Auch hier wendet man die allgemeine Darstellungsmethode an, indem man den mit wasser-

[1]) Ber. 20. 2228.

freiem Äther verdünnten Chlorschwefel zu dem gleichfalls mit Äther verdünntem Tolubenzylamin hinzutropfen lässt. Nach za. einstündigem Stehen des Reaktionsproduktes wird filtriert und das Filtrat bis auf etwa $^1/_4$ seines Volumens eingeengt und der Rest des Äthers im Vakuum abgesogen. So hinterbleibt das Ortho-Tolubenzyldithioamin als eine zähflüssige Masse, die sich zuweilen durch Ausscheidung von salzsaurem Salz trübt. In solchem Falle nimmt man sie nochmals mit Äther auf, filtriert von dem ausgeschiedenen Salz ab und saugt den Äther wieder ab. Während man hier eine kristallinische Verbindung erwarten sollte, bleibt die Tolubenzylverbindung flüssig und zersetzt sich sowohl nach längerem Aufbewahren, als auch bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Abscheidung des Schwefels und Bildung harziger Produkte. Gegen verdünnte Säuren ist das Tolubenzyldithioamin ziemlich beständig, konz. Säuren zersetzen es analog den früheren Verbindungen.

Schwefelbestimmung:

0,1604 g gaben 0,4024 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 34,97 %	34,45 %

Meta- und Para-Tolubenzyldithioamin.

$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & 1 \\ CH_2\,NS_2 & 3 \end{matrix}$ $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & 1 \\ CH_2\,NS_2 & 4 \end{matrix}$

Diese beiden Verbindungen werden genau wie die Ortho-Verbindung erhalten und gleichen dieser im Aussehen und Verhalten vollständig.

Schwefelbestimmungen:

0,1768 g m Tolubenzyldithioamin gaben 0,4408 g $BaSO_4$.

0,2148 g p Tolubenzyldithioamin gaben 0,5374 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 34,97 %	m 34,24, p 34,36 %

Ortho-Amidobenzyldithioamin

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH^2 & 1 \\ CH_2NS_2 & 2 \end{matrix}$$

Die ätherische Lösung dieser Base wird mit der berechneten Menge einer gleichfalls ätherischen Lösung von S_2Cl_2 versetzt. Mit dem salzsauren Salz scheidet sich gleichzeitig die Thioverbindung aus, die nach dem Filtrieren durch Auskochen mit Wasser von dem salzsauren Salz, das in Lösung geht, getrennt wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten nur ein klares, gelbes Harz.

Das Amidobenzyldithioamin bildet ein gelbes Pulver, das in den bisher angewandten Lösungsmitteln unlöslich ist. Zwecks Reinigung wird es mit Äther, Alkohol und Benzol ausgezogen. Es beginnt bei etwa 125° unter starkem Schäumen zu schmelzen. Wann die Substanz vollständig geschmolzen ist, lässt sich infolge des Schäumens nicht beobachten.

Analyse: 0,1706 gaben 17,4 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm Druck.

0,1353 g gaben 0,3308 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,21 %	14,71 %
S 34,78 „	33,57 „

Para-Amidobenzyldithioamin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 & 1 \\ SH_2\,NS_2 & 4 \end{matrix}$$

zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die Ortho-Verbindung. Sie beginnt bei za. 112° aufzuschäumen und zu schmelzen.

Schwefelbestimmungen:

0,1240 g gaben 0,3012 g $BaSO_4$.

0,1652 g gaben 0,4080 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 34,78 %	33,35, 33,91 %

Beide Verbindungen sind in verdünnten Säuren unlöslich und dagegen beständig; von konz. Salzsäure werden sie ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Als Grund dafür, dass die Amidoverbindungen in Säuren unlöslich sind, und keine Salze bilden, kann man wohl die Annahme geltend machen, dass die Verbindungen in einer hochmolekularen Form vorliegen und die freien Valenzen des Stickstoffatoms der Amidogruppe die Bindungen der einzelnen Moleküle herstellen.

Nitrobenzylmonothioamine.

Schon im ersten Teil dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass die Nitrobenzylamine ein von den

anderen Basen abweichendes Verhalten gegen Einfach-Chlorschwefel zeigen. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte man annehmen, dass ebenfalls Dithioverbindungen entstehen, aber wie die Versuche lehrten, tritt nur ein Atom Schwefel an Stelle der beiden H-Atome an den Stickstoff, während das andere Atem Schwefel als solches abgeschieden wird.

$$3\ C_6H_5{<}^{NO_2}_{CH_2NH_2} + S_2Cl_2 = C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2NS} +$$
$$2\ C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2NH_2HCl} + S$$

Ortho-Nitrobenzylthioamin.

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2NS}\ ^{1}_{2}$$

Dieses wird durch Einwirkung berechneter Mengen Einfach-Chlorschwefel auf die Nitrobase in ätherischer Lösung erhalten. Von dem ausgeschiedenen salzsaurem Nitrobenzylamin wird die ätherische Lösung abfiltriert und das Salz mit Äther nachgewaschen. Von dem intensiv gelb gefärbten Filtrat wird der Äther im Vakuum abgesogen. Hierbei scheidet sich neben einem öligen Produkt das Nitrobenzylthioamin in gelben Kristallen aus, die auf Ton abgepresst und dann aus Äther oder Essigäther umkristallisiert werden. So bildet die Nitroverbindung gelbe, bei 119° unter Zersetzung schmelzende Kristalle, die sich nach einiger Zeit dunkler färben und sich zersetzen. Das Nitrobenzylthioamin ist ziemlich leicht löslich in Essigäther, Äther, Benzol und Chloro-

form, schwer in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Schwefelbestimmung:

0,1456 g gaben 0,1872 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,58 %	17,65 %

In derselben Weise wie die Ortho-Verbindung erhält man das

Para-Nitrobenzylthioamin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 & 1 \\ CH_2\,NS & 4 \end{matrix}$$

Dieses bildet ebenfalls gelbe Kristalle, ist ein wenig beständiger wie die Ortho-Verbindung und schmilzt bei 80°.

Analyse: 0,1224 g gaben 16,3 ccm Stickstoff bei 12° und 758 mm Druck.

0,1194 g gaben 0,1518 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,38 %	15,68 %
S 17,58 „	17,47 „

Aliphatische Dithioamine.

Die aliphatischen Amine setzen sich mit Einfach-Chlorschwefel sämtlich unter Bildung von Dithioaminen um:

$$3\ CH_3NH_2 + S_2Cl_2 = CH_3NS_2 + 2\ CH_3NH_2HCl.$$

Methyldithioamin.

CH_3NS_2.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das käufliche, in einem Glasrohr eingeschmolzene Methylamin mittels Kältemischung stark abgekühlt und nach dem Öffnen des Rohrs direkt in das fünfzehnfache Volumen ebenfalls stark abgekühlten, trocknen Äthers gegossen. Zu dieser Lösung lässt man unter dauernder Kühlung mit Kältemischung den mit Äther verdünnten Chlorschwefel langsam hinzutropfen, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert. Trotz dieser Verdünnung und Abkühlung ist die Reaktion eine sehr lebhafte. Jeder Tropfen des verdünnten Chlorschwefels erzeugt unter Abscheidung von salzsaurem Methylamin ein starkes Zischen und bewirkt die Bildung dichter, weisser Dämpfe. Nachdem die Lösung neutral ist, lässt man den verschlossenen Kolben noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, bis sich der Niederschlag gut absetzt. Alsdann filtriert man schnell und wäscht den Rückstand gut mit trocknem Äther nach. Von dem fast farblosen Filtrat werden etwa zwei Drittel seines Volumens abdestilliert. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Methyldithioamins schon bei niedriger Temperatur, muss man den Rest des Äthers im Vakuum absaugen. Auch hier wendet man zweckmässig Siedesteinchen an, da sehr häufig Siedeverzug eintritt und dann leicht plötzlich der ganze Schaleninhalt herausgeschleudert wird.

Das Methyldithioamin hält die letzten Anteile des Äthers sehr fest und man muss es daher erst einige

Zeit in einem gut evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure stehen lassen, bevor es zur Analyse dient.

Dieses einfachste aliphatische Dithioamin ist ein klares, leicht bewegliches und schwach gelb gefärbtes Öl von nicht gerade angenehmem Geruch, das sich sehr bald dunkler färbt und sich unter Schwefelabscheidung zersetzt. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei der Destillation unter stark vermindertem Druck ein. Mit Wasserdämpfen ist das Methyldithioamin nicht unzersetzt destillierbar. Von Wasser wird es bei anhaltendem Kochen ebenfalls angegriffen. Verdünnte Salzsäure, schneller jedoch konzentrierte, führt es in Methylamin bezw. dessen salzsaures Salz, schweflige Säure und Schwefel über:

$$2\ CH_3NS_2 + 2\ H_2O + 2\ HCl = 2\ CH_3NH_2HCl + SO_2 + 3\ S.$$

Es löst sich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Alkohol.

Die Schwefelbestimmung ergab 1,52 % Schwefel zu wenig, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass der Substanz noch Spuren von Äther anhafteten. Die Analyse konnte nicht noch einmal ausgeführt werden, das ich inzwischen die Substanz zersetzt hatte.

Schwefelbestimmung:
0,1687 g gaben 0,8266 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 68,81 %	67,29 %

Äthyldithioamin.

$C_2 H_5 NS_2$.

Unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie die Methylverbindung erhält man auch das Äthyldithioamin. Man kann zweckmässig auch so verfahren, dass man die ätherische Lösung der Base nicht vollständig neutralisiert, sondern diese im Überschuss lässt und dann das gesamte Reaktionsprodukt in einem Scheidetrichter mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt. Hierbei geht das salzsaure Salz leicht in Lösung, und das überschüssige Amin wird an Salzsäure gebunden. Nach dem Ablassen der wässrigen Schicht schüttelt man die ätherische Lösung nochmals mit Wasser aus und trocknet sie dann 24 Stunden mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren bezw. Absaugen des Äthers erhält man ein ziemlich reines Präparat, das ein gelblich gefärbtes, der Methylverbindung sehr ähnliches Öl bildet. Es ist auch nicht viel beständiger wie dieses, sondern zersetzt sich auch schon nach wenigen Tagen, nachdem es sich zuvor dunkel färbt und trübt.

Analyse: 0,1815 g gaben 20 ccm Stickstoff bei 22° und 763 mm Druck.

0,2204 g gaben 0,9509 g $BaSO_4$.
0,1986 g gaben 0,8586 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden;
N 13,08 %	12,48 %
S 59,81 „	59,25, 59,37 %

Norm. Propyldithioamin.

$C_3 H_7 NS_2$.

Das norm. Propyldithioamin, unter Anwendung von reinem bei 49° siedendem n-Propylamin dargestellt, ist eine ebenfalls unangenehm riechende gelbliche Flüssigkeit, die sich von den vorhergehenden Verbindungen dieser Reihe durch grössere Haltbarkeit auszeichnet. Allmählich färbt sie sich dunkler und nach za. 14 Tagen bildet sie durch ausgeschiedenen Schwefel eine breiartige dunkle Masse.

Schwefelbestimmung:

0,2238 g gaben 0,8546 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 52,89 %	52,44 %

Wie die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung ergeben hat, kommt dem n-Propyldithioamin die doppelte Molekulargrösse $(C_3 H_7 NS_2)_2$ zu.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,4910 g in 14,69 g Benzol gelöst (= 3,342 %ige Lösung) gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,6°.

0,4534 g in 14,22 g Benzol gelöst (= 3,188 %ige Lösung) gaben eine Temperaturerniedrigung von 0,59°.

Berechnetes Molekulargewicht: 121.

Gefundenes Molekulargewicht: 278, 270.

Phenylpropyldithioamin.

$C_6 H_5 CH_2—CH_2—CH_2 NS_2$.

Das für die Darstellung dieses Körpers erforderliche Phenylpropylamin habe ich nach den Angaben

von A. Michaelis und Jakobi[1] selbst dargestellt, indem ich das aus Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin erhaltene Cinnamenylidenphenylhydrazon (60 g) in Alkohol (5 ccm) und Eisessig (150 ccm) aufschlemmte und bei einer Temperatur von 40—50° mit zweiprozentigem Natriumamalgam langsam reduzierte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Abscheiden des Anilins und Phenylpropylamins mittelst Natronlauge, erfolgte die Trennung der Basen durch verdünnte Schwefelsäure. Aus dem schwefelsauren Phenylpropylamin wurde die Base durch Natronlauge abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Siedepunkt 216-218°.

Obwohl das Phenylpropylamin dem Benzylamin ganz ähnlich konstituiert ist und einen weit höheren Siedepunkt hat als dieses, liefert es doch keine kristallinische Dithioverbindung, sondern das Phenylpropyldithioamin ist ebenfalls ein öliges Produkt, das nicht viel beständiger ist als die Propylverbindung und alle Eigenschaften der vorgenannten Verbindungen besitzt.

Schwefelbestimmung:

0,2646 g gaben 0,6164 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 32,48 %	31,97 %

Norm. Butyldithioamin.

$C_4H_9NS_2$.

Diese in der bekannten Weise aus reinem norm. Butylamin hergestellte Verbindung ist ein klares,

1) Ber, 26. 2160.

gelbliches Öl, das etwas dickflüssiger und weit beständiger als die vorhergehenden Verbindungen ist. Es hält sich mehrere Wochen vollkommen klar und unzersetzt.

Schwefelbestimmung:

0,2106 g gaben 0,7234 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 47,40 %	47,17 %

Tertiär Butyldithioamin.

$(CH_3)_3C\,NS_2$.

Das tertiäre Butyldithioamin ist eine lange Zeit haltbare Verbindung. Obwohl schon fast drei Monate aufbewahrt, hat sie ihr Aussehen nicht verändert. In ihrem sonstigen Verhalten gleicht sie ganz den übrigen Verbindungen.

Schwefelbestimmung:

0,1678 g gaben 0,5756 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 47,40 %	47,11 %

Die von diesen beiden Butylverbindungen ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten sämtlich die doppelte Molekulargrösse.

Molekulargewichtsbestimmungen:

0,5534 g norm. Butyldithioamin in 22,12 g Benzol gelöst (= 2,50 %ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erniedrigung von 0,44°.

0,5368 g tertiär Butyldithioamin in 17,27 g Benzol gelöst (= 3,118 %ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erniedrigung von 0,525°.

0,6786 g derselben Verbindung in 18,42 g Chloroform gelöst (= 3,684 %ige Lösung) gaben eine Temperatur-Erhöhung von 0,5°.

Berechnetes Molek. Gewicht: 135.

Gefundenes Molek. Gewicht: norm. 284, tertiär 296, 269.

Iso-Butyldithioamin.

$(CH_3)_2\ CH\text{-}CH_2\text{-}N\ S_2$.

Das Isobutyldithioamin ist nicht beständiger als die normale Verbindung. Nach wenigen Wochen tritt unter Schwefelabscheidung ein Zerfall der Moleküle ein.

Analyse: 0,2216 g gaben 20,0 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm Druck.

0,2160 g gaben 0,7046 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,37 %	10,76 %
S 47,40 „	46,97 „

Tertiär-Amyldithioamin.

$(CH_3)_2\ C_2\ H_5\ CN\ S_2$.

Dieses ist gleich der tertiär Butylverbindung eine relativ lange haltbare Verbindung. Die Beständigkeit dieser beiden Körper ist sicher durch die tertiäre Kohlenstoffbindung des am Stickstoff stehenden Kohlenstoffatoms bedingt. Bei keiner andern öligen Verbindung, auch nicht bei dem nächstfol-

genden norm. Heptyldithioamin wurde eine solche Beständigkeit beobachtet. Durch Säuren wird das tertiär-Amyldithioamin ebenso leicht zersetzt, wie die vorhergehenden Verbindungen.

Schwefelbestimmung:

0,1542 g gaben 0,4802 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 42,95 %	42,76 %

Norm. Heptyldithioamin.

$C_7H_{15}NS_2$.

Als letztes von den gesättigten primären Dithioaminen stellte ich das norm. Heptyldithioamin dar. Dieses entsteht wie die vorhergehenden Verbindungen sehr leicht aus den norm. Heptylamin und S_2Cl_2 in ätherischer Lösung und besitzt ebenfalls den für die Dithioamine dieser Reihe charakteristischen Geruch. Bezüglich seines chemischen Verhaltens gleicht es vollkommen den vorhergehenden Dithioaminen.

Schwefelbestimmung:

0,2556 g gaben 0,6762 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 36,15 %	36,33 %

Schliesslich kam noch eine ungesättigte Base, das Allylamin, zur Anwendung. Diese Base stellte ich nach der vorzüglichen Methode von A. W. Hofmann[1] aus dem Allylsenföl durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure in derselben Weise her, wie

1) Ber. 1. 182

Rinne[1] sie seiner Zeit erhalten hat. Ungefähr gleiche Volumina Senföl und konz. Schwefelsäure wurden in einem geräumigen Kolben durch Umschütteln gemischt. Nach kurzer Zeit trat unter starkem Erwärmen eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein, und von dem Moment ab wurde der Kolben zur Kühlung in kaltes Wasser gesetzt. Da nach Beendigung dieser Reaktion das Senföl noch nicht vollständig verseift war, wurde noch etwas konz. Schwefelsäure hinzugesetzt, und nach kurzer Zeit begann die Gasentwicklung von neuem. Nach vollständiger Verseifung des Senföls wurde die Masse mit Wasser verdünnt, vorsichtig mit Natronlauge übersättigt und das abgeschiedene Allylamin aus dem Wasserbade abdestilliert und in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand vorsichtig mit Kalihydrat zersetzt und das freie Allylamin in einem gut abgekühlten Gefäss aufgefangen und nach dem Trocknen nochmals destilliert.

Um aus dieser Base das

Allyldithioamin

$CH_2 : CH . CH_2 NS_2$

zu gewinnen, lässt man den Einfach-Chlorschwefel auf das stark mit trocknem Aether verdünnte Allylamin tropfenweise einwirken. Die Reaktion verläuft wie bei all den niedrig siedenden Basen äusserst

1) Annalen 168. 262,

lebhaft und unter Wärmeentwicklung, so dass auch hier eine gute Kühlung erforderlich ist. Die filtrierte aetherische Lösung hinterlässt nach dem Absaugen des Aethers das Allyldithioamin als klares gelbliches Oel, das sich sehr bald dunkler färbt und zersetzt:

Schwefelbestimmung:

0,2077 g gaben 0,7988 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S 53,78%	52,81%

Das Allyldithioamin unterscheidet sich von den gesättigten Dithioaminen wesentlich dadurch, dass es unter dem Einfluss von Säuren in

Polymeres Allyldithioamin

$(C_3H_5NS_2)n$

übergeht. Schon Essigsäure bewirkt die Polymerisation, aber nur langsam, während anorganische Säuren sie schon in geringen Spuren sofort verursachen. Am besten und vollständig rein erhält man das polymere Produkt, wenn man das Oel in Eisessig löst, bezw. suspendiert und dann einen Tropfen conc. Schwefelsäure hinzufügt. Es fällt sofort ein braunes Pulver aus, das abfiltriert und zwecks Reinigung mit Wasser, Alkohol und Benzol ausgezogen wird. Auf diese Weise erhielt ich ein Präparat, das bei der Schwefelbestimmung genauere Zahlenwerte gab als die flüssige Verbindung.

Schwefelbestimmung:

0,1440 g gaben 0,5616 g BaSO

Berechnet:	Gefunden:
S 53,78%	53,56%

Bei Anwendung von Salzsäure erhält man ein chlorhaltiges Präparat. Das polymere Allyldithioamin ist in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich und verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Gegen conc. Salzsäure ist es vollkommen beständig. An die Allylverbindung Halogen anzulagern, gelang nicht vollständig. Ich löste die ölige Verbindung in Ligroin und versetzte diese Lösung mit ebenfalls in Ligroin gelöstem Brom. Anfangs trat Entfärbung ein, und es schied sich sofort ein braun gefärbter Körper aus; aber sehr bald blieb die Lösung auf weiteren Zusatz von Brom gelb gefärbt. Der ausgeschiedene Körper war ebenfalls in allen Lösungsmitteln unlöslich und verkohlte auch beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab 30,36% Brom und 34,11% Schwefel, während das reine Bromadditionsprodukt 57,34% Brom und 22,93% Schwefel enthalten würde. Es lag hier offenbar ein Gemenge der polymeren Allylverbindung mit dem ebenfalls polymeren Bromadditionsprodukt vor. Wahrscheinlich wirken die im Brom enthaltenen oder sich erst bei der Reaktion bildenden Spuren vom Bromwasserstoff polymerisierend. Auf das polymere Allyldithioamin wirkt Brom nicht mehr ein.

Monothioamine.

Von dieser Klasse der Thioamine wurden nur wenige dargestellt, die aber ausreichen, um diese Verbindungen zu charakterisieren. Die Nitrobenzyl-

monothioamine wurden unter den Dithioaminen beschrieben, da sie wie diese aus dem Einfach-Chlorschwefel entstanden waren. Die durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2, auf die primären Amine erhaltenen Monothioamine werde ich im folgenden besprechen.

Da der Zweifach-Chlorschwefel beim Aufbewahren teilweise in Schwefelchlorür und Chlor zerfällt, so muss man vor seinem Gebrauch durch Einleiten von trocknem Chlorgas das Schwefelchlorür wieder in SCl_2 überführen. Die Sättigung mit Chlorgas geschieht am besten bei 0^0. Das überschüssige Chlorgas wird durch Einleiten von trockner Kohlensäure entfernt.

Benzylmonothioamin.

$C_7 H_7 NS$.

Zur Darstellung obiger Verbindung verfährt man gerade so, wie bei der Dithio-Verbindung, in dem man 1 Molek. Zweifach-Chlorschwefel mit Aether verdünnt und tropfenweise unter Kühlung zu einer aetherischen Lösung von 2 Molek. Benzylamin hinzufliessen lässt, bis letztere nur noch schwach alkalisch reagiert. Die überschüssige Base schüttelt man mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die Weiterverarbeitung der aetherischen Lösung ist dieselbe, wie bei den Dithioverbindungen angegeben ist. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3C_7 H_7 NH_2 + SCl_2 = C_7 H_7 NS + 2C_7 H_7 NH_2 HCl.$$

Das Benzylmonothioamin ist eine hellgelbe aromatisch riechende, zähflüssige Substanz, die sich aus allen Lösungsmittel wieder ölig abscheidet. Sie löst sich in Aether, Benzol, Chloroform, Essigäether, Ligroin und etwas schwerer in Petrolaether und Alkohol. Während das Benzyldithioamin gegen verdünnte Säuren vollkommen beständig ist, bildet die Monothioverbindung hiermit beim Kochen Benzaldehyd, Ammonsalz und Schwefel:

$$2C_6H_5CH_2NS + 2H_2O + H_2SO_4 = 2C_6H_5COH + (NH_4)_2SO_4 + 2S$$

Conc. Salzsäure führt die Monoverbindung ebenfalls in salzsaures Benzylamin, schweflige Säure und Schwefel über:

$$2C_6H_5CH_2NS + 2H_2O + HCl = 2C_6H_3CH_2NH_2HCl + SO_2 + S$$

Gegen gasförmige Salzsäure, Phosphortrichlorid, Reduktions- und Oxydationsmittel verhält es sich gerade so wie die Dithioverbindung.

Das Benzylmonothioamin ist isomer mit dem Thiobenzamid:

$C_6H_5CH_2NS$ $\qquad$ $C_6H_5CSNH_2$

Schwefelbestimmung:

0,1728 g gaben 0,3106 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S 23,35 %	24,68 %

Der zu hohe Schwefelgehalt ist darauf zurückzuführen, dass das Schwefelchlorür noch etwas S_2Cl_2 enthielt und sich infolgedessen etwas von der

Dithioverbindung gebildet hatte, die in dem öligen Produkt gelöst blieb.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Benzollösung ergab auch für die einfach geschwefelte Verbindung die doppelte Molekulargrösse.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,4552 g in 18,44 g Benzol gelöst (= 2,465 % tige Lösung) gab eine Temperaturerhöhung von 0,22°.

Berechnetes Molekulargewicht 137.
Gefundenes Molekulargewicht 299.

Benzhydrylmonothioamin.

$(C_6H_5)_2CHNS$.

Das Benzhydrylmonothioamin wird aus berechneten Mengen Benzhydrylamin und SCl_2 in aetherische Lösung dargestellt und scheidet sich beim Verdunsten der aetherischen Lösung in feinen weissen Nädelchen aus, die bei 88° schmelzen und in Benzol, Toluol, Chloroform und Alkohol löslich, in Aether schwer und in Wasser unlösslich sind.

Analyse: 0,1738 g gaben 9,1 ccm Stickstoff bei 12° und 773 mm Druck. 0,1848 g gaben 2047 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,59 %	6,29 %
S 15,02 %	15,21 %

Aethylmonothioamin.

$C_2 H_5 NS$.

Wie mit dem Schwefelchlorür setzt sich das Aethylamin auch mit Schwefeldichlorid sehr lebhaft unter Bildung dichter weisser Nebel um. Das resultierende Aethylmonothioamin ist eine leicht bewegliche anfangs klare gelbliche Flüssigkeit, die sich sehr bald nach vorhergehender Trübung und Dunkelfärbung zersetzt.

Schwefelbestimmung:

0,2050 g gaben 0,6642 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 42,60 %	44,40 %

Auch hier ist der zu hohe Schwefelgehalt ebenso, wie bei dem nächstfolgenden Körper auf Verunreinigung mit der entsprechenden Dithioverbindung zurückzuführen.

Tertiär Butylmonothioamin.

$(CH_3)_3C\,NS$

Diese Verbindung ist gleichfalls eine gelbe ölige Flüssigkeit, die der Dithioverbindung sehr ähnlich und wie diese relativ beständig ist.

Schwefelbestimmung:

0,1896 g gaben 0,4484 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 31,06 %	32,48 %

Die von diesen beiden Körpern ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen gaben infolge ihrer

Verunreinigung mit den entsprechenden Dithioverbindungen sehr ungenaue Werte. Es wurde annähernd die dreifache Molekulargrösse gefunden. Es unterliegt aber wohl kaum einen Zweifel, dass diese beiden Körper ebenfalls doppelte Molekulargrösse besitzen.

Allylmonothioamin.

$C_3 H_5 NS$.

Das Allylmonothioamin ist der Dithioverbindung sehr ähnlich und besitzt auch wie dieses die Eigenschaft, sich unter dem Einfluss von Säuren zu polymerisieren. Es enthielt mehr als 2% von der Dithioverbindung beigemengt. Da sich das Zweifach-Chlorschwefel schon weiter in $S_2 Cl_2$ + Chlor zersetzt hatte.

Schwefelbestimmungen:

0,2532 g gaben 0,7204 g $BaSO_4$

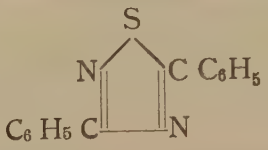
0,1754 g gaben 0,4979 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S 36,78%	39,07; 38,98%.

Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf Thiobenzamid.

Ich habe schon im allgemeinen Teil dieser Arbeit hervorgehoben, dass man durch Einwirkung von $S_2 Cl_2$ auf Thiobenzamid zu demselben Körper gelangt, den A. W. Hofmann durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung und auch von Chlor und Brom auf genannte Verbindung erhalten hatte

und von diesem und Gabriel als Dibenzenyl-azosulfim bezeichnet wurde. Nach Ansicht dieser Forscher kommt dieser Verbindung folgende Formel zu:



Zur Darstellung des Dibenzenylazosulfim aus Thiobenzamid und S_2Cl_2 löst man 2 Molek. des Amids in der hinreichenden Menge trocknen Aethers und lässt 2 Molek. Einfach-Chlorschwefel ebenfalls mit Aether verdünnt, hinzufliessen. Auf Zusatz eines jeden Tropfens erfolgt eine Abscheidung von Schwefel und entsteht eine blaurote Färbung, die anfangs beim Umschütteln sofort wieder verschwindet, gegen Ende der Reaktion etwas länger bestehen bleibt. Nachdem aller S_2Cl_2 zugesetzt ist, lässt man den wohlverschlossenen Kolben einige Zeit stehen und filtriert dann die aetherische Lösung ab. Diese hinterlässt nach dem Verdunsten eine Kristallmasse, die zur Entfernung von unveränderten Thiobenzamid mit Wasser ausgekocht wird. Nach dem Filtrieren wird das zurückgebliebene Dibenzenylazosulfim aus Alkohol oder Aether umkristallisiert und bildet so weisse, filzige Nadeln, die bei 90° schmelzen und mit dem von A. W. Hofmann erhaltenen Körper vollkommen identisch sind. Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CSNH_2 + 2S_2Cl_2 = 4HCl + 5S + \begin{matrix} & & N\text{-}S\text{-}C\text{-}C_6H_5 \\ & & \| \quad \| \\ C_6H_5\text{-}C & - & N \end{matrix}$$

Analyse: 0,1658 g gaben 16,0 ccm Stickstoff bei 12° und 769 mm Druck.

0,1542 g gaben 0,1548 g $BaSO_4$.

0,1928 g gaben 0,4980 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,76%	11,52%
S 13,44%	13,78%
C 70,58%	70,44%
H 4,20%	4,39%

Zum Schluss seien noch zwei Darstellungsweisen des bisher unbekannten Benzylthiobenzamid erwähnt, das ich unbeabsichtigt erhielt, als ich versuchte, nach den Angaben von Wallach aus Benzylamin und Schwefel das Thiobenzamid darzustellen, das Wallach auf diesem Wege erhalten haben will. Die genauere Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, das keine Spur von Thiobenzamid gebildet worden war, und weitere Versuche mit Benzylamin und Schwefel führten immer wieder zu dem

Benzylthiobenzamid

$C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5$

Zur Darstellung erhitzt man 2 Molek. Benzylamin mit 2 Atomen Schwefel im geschlossenen Rohr ca. 3 Stunden auf 180°. Die Reaktion verläuft gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5CH_2NH_2 + 4S = 2C_6H_5CSNH_2 + 2H_2S$$

$$2C_6H_5CSNH_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2 = 2NH_3 + 2C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5$$

$$2H_2S + 2NH_3 + (NH_4)_2S + H_2S$$

$$4C_6H_5CH_2NH_2 + 4S = 2C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5 + (NH_4)_2S + H_2S$$

Der nach dem Erkalten erstarrte Röhreninhalt, der meist noch freien Schwefel enthält, wird, um letzteren zu entfernen, in Alkohol gelöst, mit alkoholischem Schwefelammon versetzt und das Benzylthiobenzamid mit Wasser gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird diese Verbindung dann aus Alkohol oder Aether umkristallisiert. Nur durch Umkristallisieren aus Aether kann man den Schwefel nicht vollständig entfernen, da immer etwas davon in Lösung geht.

Das Benzylthiobenzamid bildet citronengelbe Kristalle, die bei 83° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Essigaether und Eisessig löslich sind.

Analyse: 0,2328 g gaben 12,2 ccm Stickstoff bei 14° und 762 mm Druck.

0,1872 g gaben 0,1956 g $BaSO_4$.

0,2014 g gaben0,5750 g CO_2 und 0,1032 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,12%	6,15%
S 14,10%	14,35%
C 70,58%	70,44%
H 4,20%	4,39%

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man 1 Mol. Thiobenzamid mit 1 Mol. Benzylamin ca. 3 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5CSNH_2 + C_6H_5CH_2NH_2 = C_6H_5CSNHCH_2C_6H_5 + NH_3$$

Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine dicke ölige Masse, die nach tüchtigem Durchschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser grösstenteils erstarrt. Nach dem Abfiltrteren wird das ausgeschiedene Benzylthiobenzamid auf Ton abgepresst und einige Male aus Alkohol oder Aether umkristallisiert. So erhält man es ebenfalls in gelben Kristallnadeln.

Schwefelbestimmung:

0,2088 g gaben 0,2110 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 14,10%	13,87%

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

I. Essigsäureanhydryd wirkt auf die aromatischen schwefelsauren primären Amine wasserabspaltend unter Bildung von Sulfosäuren, deren Sulfosäuregruppe zu der Amidogruppe in Para-Stellung tritt; ist diese besetzt, entstehen Anilide.

II. Sulfurylchlorid bildet mit den aliphatischen primären Aminen symmetrisch dialkylirte Sulfamide.

III. SCl_2 und S_2Cl_2 bilden mit den aliphatischen und aromatisch-aliphatischen primären Aminen bimolekulare Mono- bezw. Dithioamine.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenhme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das mir stets bewiesene Wohlwollen und das meinen Studien entgegen gebrachte Interesse.

Lebenslauf.

Ich, Karl August Walter Pflanz, evang. Konf., geboren den 10. Dezember 1877 zu Greifswald als Sohn des verstorbenen Holzhändlers Rob. Pflanz und dessen ebenfalls verstorbener Gattin, genoss meine Schulbildung auf dem Gymnasium, bezw. von Untertertia bis Sekunda auf dem Realgymnasium meiner Vaterstadt. Nach Erlangung des Zeugnisses der Reife für Obersekunda widmete ich mich dem Apothekerberuf. Ich studierte in Greifswald und Braunschweig und bestand an der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig im November 1903 das Staatsexamen als Apotheker. Ich setzte meine Studien bis Ende des Wintersemesters 1903/04 fort und war von April 1904 bis Ostern 1905 als Apotheker praktisch tätig. Im Oktober 1905 ging ich wieder zum Studium nach Braunschweig und bezog im Sommer 1906 die Universität Rostock, wo ich im Oktober 1909 zum Dr. phil. promoviert wurde.